

表面機能コア解析のための装置開発と応用

阿部真之¹⁾ 勝部大樹^{**} 山下隼人²⁾
稲見栄一^{***} CUSTANCE Oscar^{****}

1. はじめに

走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscopy; SPM)は先鋭な針(探針)を用いて、試料表面を測定する装置で、現在、材料科学の分野では重要な測定ツールの一つである。SPMには走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy; STM)や原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy; AFM)、近接場光学顕微鏡(Scanning Near-field Optical Microscopy; SNOM)など、探針先端が捉える物理量の違いによって様々な形態が存在する。

試料表面の個々の原子を測定(原子分解能測定)するにはSTMや非接触AFM(NC-AFM)を用いて行われる。どちらも試料表面の個々の原子や欠陥を画像化することが可能であるが、STMは試料表面の局所状態密度(Local Density of State; LDOS)を捉え、NC-AFMでは試料構造(凹凸)に関する情報を捉えている。したがって、原子分解能で測定するには、どのような試料の情報が欲しいのかによって、どちらかのモードを切り替える、もしくは同時測定を行う。

試料表面の欠陥(表面機能コア)やその周辺は、光触媒を始めとした相互作用をする「場」として重要な役割を果たしており、結晶欠陥と材料特性の関係を原子レベルで理解することは将来の材料開発において重要である。原子分解能を有するSPMは、表面機能コアのような非周期的な情報を得るには有用な手法である。そのためには、試料表面の欠陥の状態が制御されている清浄表面(機能コア清浄表面)の作製も重要

となってくる。本稿では原子レベルで、表面機能コアを研究するために必要な原子分解能SPM手法について解説する。具体的には、我々のグループで開発を行った、原子分解能SPMとパルスレーザー堆積法(Pulsed laser deposition; PLD)との複合装置について紹介する。

2. 原子分解能表面機能コア解析のための装置

原子分解能でSPM観察をするには、原子レベルで平坦で不要な付着物がほぼない表面、いわゆる清浄表面を準備する必要がある。他の表面科学的な手法である低速電子線回折(Low-Energy Electron Diffraction; LEED)や反射高速電子線回折法(Reflection High Energy Electron Diffraction; RHEED)、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)の場合とは異なり、原子分解能SPMは局所的かつ非周期的な情報を捉えることができる反面、試料表面の汚染には非常に敏感である。そのため、非常に高度な試料の清浄表面作製技術が求められる。表面清浄化には材料によって様々なノウハウがあるが、試料最表面の不要な物質の除去を行い、平坦化処理をするというのが大筋である。代表的な清浄表面として、Si(111)-(7×7)表面やSi(100)-(1×2)表面がある。Si表面は酸化してSiO₂の層が存在している。また、同時に有機物等の吸着物も存在している。Si清浄表面を得るためには、有機物等を取り除き(脱ガス)、一時的に試料を1200°Cの高温に上げてSiO₂膜を取り除き(フラッシング)、900°C程度に試料温度を保ちSi原子のマイグレーション

* 大阪大学基礎工学研究科; 1)教授 2)助教(〒560-8531 豊中市待兼山町1-3)

** 理化学研究所開拓研究本部; 研究員

*** 高知工科大学大学院工学研究科; 准教授

**** 物質・材料研究機構; 上席研究員

Method and Applications for New Material Science on Nanoscale Structures and Functions of Crystal Defect Cores; Masayuki Abe*, Daiki Katsube**, Hayato Yamashita*, Eiichi Inami*** and Oscar Custance**** (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka. **Cluster for Pioneering Research, RIKEN, Wako. ***Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology, Kami, Kochi. ****NIMS, Tsukuba)

Keywords: SPM (scanning probe microscopy), NC-AFM (non-contact atomic force microscopy), STM (scanning tunneling microscopy), metal oxide, pulse laser deposition, TiO₂, LaAlO₃, SrTiO₃

2022年6月7日受理[doi:10.2320/materia.61.645]

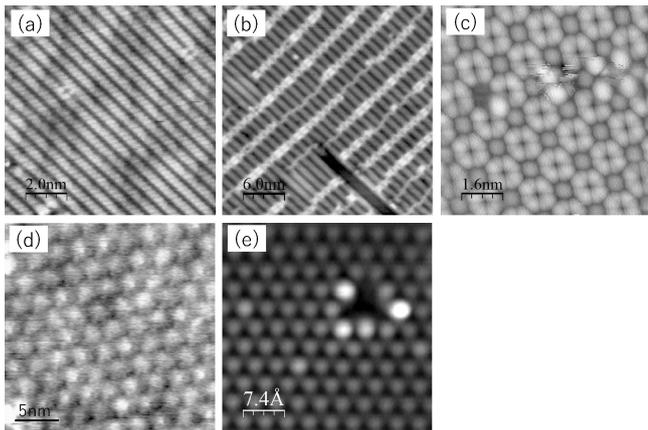


図1 原子分解能走査型プローブ顕微鏡(SPM)で観察した金属酸化物表面の例。(a) $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$, (b) $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$, (c) $\text{SrTiO}_3(100)-(R13 \times R13)$, (d) $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, (e) CeO_2 .

ンによって表面が平坦化させる(アニール)。表面機能コア材料として代表的な表面としてルチル型の $\text{TiO}_2(110)$ 面がある⁽¹⁾。 $\text{TiO}_2(110)$ の清浄表面を得るには、Siの場合と異なり、Ar イオンスパッタによって試料最表面を削り取り、その後試料を加熱し平坦化を行う(スパッタ&アニール)。これを繰り返し(10回以上)行うことで平坦な(1×1)表面が得られる。図1(a)は繰り返しのスパッタ&アニールで得られたルチル型 $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ 表面である。この表面をさらに長時間かつ高温でスパッタ&アニールを繰り返すことで、試料から酸素が抜け出て表面が(1×2)構造へと再構成する(図1(b))⁽²⁾。この表面では酸素が抜けることで格子歪みが生じ、様々な欠陥構造が現れる。周期的に酸素欠陥が生じていると考えられるので、表面機能コアの研究対象としては非常に興味深い。 SrTiO_3 表面(図1(c))や $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面(図1(d))⁽³⁾においても表面清浄化を行うことが可能であるが、これらの表面は試料加熱だけで得ることができる。また図1(e)の CeO_2 表面の様に酸素雰囲気中で金属を蒸着することで作製することも可能である。

しかしながら、実際には、ルチル型 $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ 表面以外の機能コア材料の表面を清浄するための条件を、スパッタ&アニールで見出すことは、我々の経験や過去の研究例から考えると非常に難しいと思われる。また、多くの機能コア材料をスパッタ&アニールを行って、その試料をSPM測定するには、目的の材料の結晶基板が必要となってくるが、それを作製もしくは入手することができない場合もある。例えば、ルチル型よりも光触媒活性が高いと言われているアナターゼ型の TiO_2 表面の原子分解能SPM観察例はルチル型に比べて圧倒的に少ない。これはアナターゼ型の結晶の入手が難しいため清浄表面作製条件の探索が困難となっているためである。

そこで、我々のグループでは、表面機能コア解析を原子分解能で行うために、PLDと超高真空(ultra-high vacuum; UHV)で動作するSPMとの複合装置を開発することで清浄

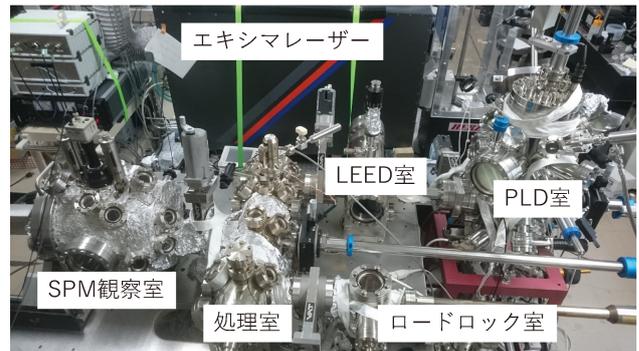
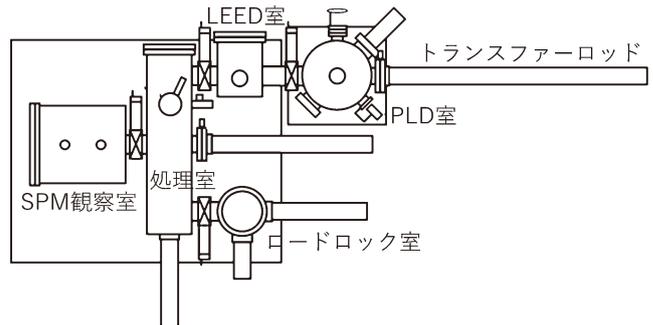


図2 パルスレーザー堆積法(PLD)と超高真空(UHV)で動作する原子分解能SPM複合装置の(上)模式図と(下)装置写真。(オンラインカラー)

表面作製の問題を解決した⁽⁴⁾。この装置の特徴はPLDによる機能コア清浄表面作製とUHV-SPMによる原子分解能測定を真空一貫で行うことができることにある。したがって、PLDターゲットが用意できれば、その材料の薄膜を作製し、試料表面の測定が可能となる。実際の複合装置の模式図と写真を図2に示す。開発した複合装置は、試料や探針の導入・取り出しを行うロードロック室、Arイオンスパッタや通電加熱によって探針や試料をクリーニングする処理室、作製した薄膜試料の表面構造を確認するためのLEED室、PLD室、NC-AFMやSTM測定を行うSPM観測室からなり、機能コア表面作製と解析を真空一貫で行うことが可能である。

単に2つの装置を接続しそれぞれの装置の利用方法を習得すればこれまで見ることはできなかったものが見えてくるわけではない。装置個別の特徴が接続を困難にさせる場合がある。特に複数の真空装置で利用できる試料ホルダが重要となってくる。我々がターゲットとしている表面機能コア材料の多くは金属酸化物であるが、再現性良く清浄表面を作製することは非常に難しいことがわかっている。特に、酸素ガスを導入している真空チャンバー中での試料加熱処理が重要である。一方、STMやNC-AFMで高分解能に測定するには、装置剛性を上げる必要があり、そのために測定試料や搬送用の試料ホルダを小さくする必要がある。真空度の悪化による清浄表面への汚染を防ぐために試料のみを加熱する必要がある。そのため、導電性試料の場合は試料に電流を流すことで行う場合が多い(通電加熱)。一方、NC-AFMがターゲットとする絶縁体試料では通電加熱ができない場合がある。

我々のグループでは、タングステンフィルムを試料背面に配置し、そこに電流を流すことでヒーターとして用い、15 mm 程度の試料ホルダに絶縁体試料であっても試料のみを加熱できるような仕様を実現している⁽⁵⁾。また、機能コア表面の清浄化プロセスは時間がかかるため、各プロセスの自動化も重要である。現在は試料加熱を自動化しているが、段階的に真空チャンバー内の酸素分圧や Ar イオンパッタも順次自動化することで、再現性良く様々な機構コア表面を作製できるように装置を改良していく予定である。

3. PLD/SPM 複合装置を用いた原子分解能表面機能コア解析例

上記複合装置を用いた測定例として、これまで作製が困難であった機能コア表面の原子分解能 SPM 測定の結果を以下に示す。

(1) LaAlO₃ 表面の原子分解能観察

LaAlO₃(100)-(1×4)表面の原子分解能 NC-AFM の結果を示す⁽⁶⁾。LaAlO₃ は擬ペロブスカイト型構造の絶縁性金属酸化物であり、機能性酸化物薄膜作製の基板として使用されている。LaAlO₃ 表面に関しては、ステップ&テラス構造を観察した報告がされている⁽⁷⁾⁽⁸⁾ものの、原子スケールで見たときの平坦性、及び、原子レベルでオーダーした表面については作製方法が確立されていない。我々のグループでもスパッタ&アニール法で清浄化を試みたが原子分解能での観察はできなかった。そこで、LaAlO₃ 薄膜を PLD で作製し原子分解能観察を試みた。SPM の原子分解能測定に先立って、様々な条件で LaAlO₃ 薄膜成長を行い、空気中にとりだし、Tapping AFM で試料表面の平坦性を確認した。具体的には PLD で LaAlO₃ の薄膜成長を行う際の酸素分圧と基板

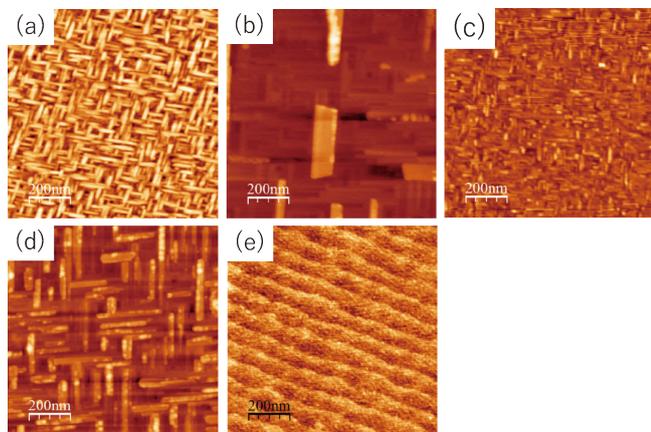


図3 LaAlO₃(100)表面の Tapping AFM 像。PLD の成膜条件は以下の通り。(a) 基板温度 $T=800^{\circ}\text{C}$ 、酸素分圧 $P_0=1.0 \times 10^{-3}$ Pa, (b) $T=800^{\circ}\text{C}$ 、 $P_0=1.0 \times 10^{-2}$ Pa, (c) $T=800^{\circ}\text{C}$ 、 $P_0=1.0 \times 10^{-4}$ Pa, (d) $T=700^{\circ}\text{C}$ 、 $P_0=1.0 \times 10^{-3}$ Pa, (e) $T=900^{\circ}\text{C}$ 、 $P_0=1.0 \times 10^{-5}$ Pa。いずれの場合もレーザーパワー密度は 0.35 J/cm^2 、周波数は 2 Hz 。(オンラインカラー)

温度を変えることで、ステップ&テラスが存在する試料作製条件の探索を行った。図3にいくつかの条件で作製した LaAlO₃(100)表面の Tapping AFM 測定の結果を示す(PLD の条件は図中キャプション参照)。作製条件によってロッド状やアイランド状のものが得られる場合があるが、図3(e)のようにステップ&テラス構造が再現性良く現れる条件を見出すことができた。この条件で作製した表面の LEED 測定を行ったところ、ダブルドメインの(1×4)構造を示す LEED パターンが得られた(図4(a))。この結果から、ドメイン境界で互いに直交するドメインを有する表面構造となっていることがわかった。NC-AFM を測定したところ(図4(b))、一定間隔で並んだ周期列構造となっており、直交したドメインを持っていることがわかる。周期列の間隔は約 1.5 nm であり、LaAlO₃ の格子定数の約 4 倍の間隔で並んでいることから(図4(c))、LEED パターンと良く対応した結果が得られた。

図5(a)に LaAlO₃(100)表面の広範囲 NC-AFM 像を示す。図5(a)の破線部分を拡大して撮像しものが図5(b)である。図5(b)より、明瞭ではないが、周期的なパターンが確認できる。このことから作製した LaAlO₃(100)表面において、広範囲に(1×4)構造が形成されていることがわかる。また、ところどころに周期列が直交しているドメイン境界も観測されている。図5(b)より、周期列構造以外に表面のところどころに霧がかかったようなコントラストが観測されている。LaAlO₃ は絶縁体であるため、一度帯電すると電荷は移動することができず、その場に止まることとなる。そのため、欠陥や吸着物などによる局所的な帯電の影響が観測され

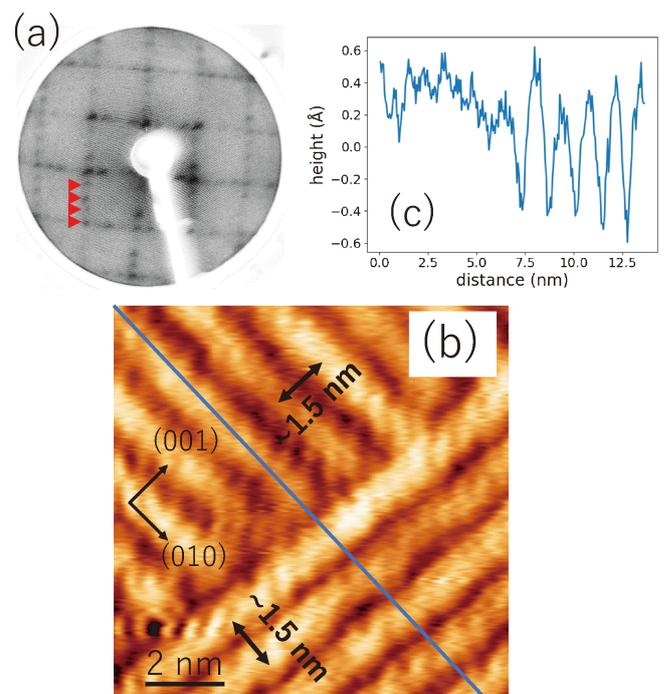


図4 PLD で作製した LaAlO₃(100)表面の(a) LEED 像と(b) NC-AFM 像、(c) NC-AFM 像のラインプロファイル。(オンラインカラー)

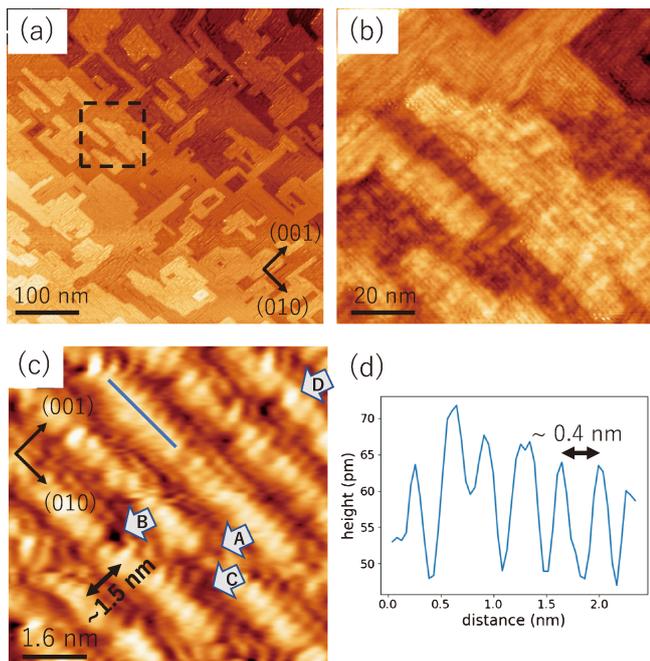


図5 PLDで作製したLaAlO₃(100)表面の(a)(b)(c) NC-AFM像と(d)ラインプロファイル。(オンラインカラー)

ていると考えられる。この結果より、絶縁体表面は全体的に均様な接触電位差を有するのではなく、局所構造ごとに異なった接触電位差を持っていると推測される。図5(c)に作製したLaAlO₃(100)表面の高分解能NC-AFM像を示す。高分解能NC-AFM像では、(1×4)の周期列内に約0.4 nmの間隔で並んだ周期構造が見られる(図5(d))。LaAlO₃の格子定数が0.379 nmであることから、これは(1×4)再構成表面の1倍周期の構造である。また、図5(c)の高分解能NC-AFM像内で、周期列が欠損したような箇所(例えば図5(c)中の矢印A)や周期列の片側のみが欠損したような箇所(矢印B)、周期列間の空孔のような箇所(矢印C)、周期列上の明るい箇所(矢印D)といった複数の欠陥とみられるコントラストが観測された。そのため、今回作製したLaAlO₃(100)-(1×4)再構成表面には様々な種類の欠陥が存在していると考えられる。以上の測定から、PLDを用いて局所的な欠陥を完全には除去しきれないもののステップ&テラス構造をもつLaAlO₃(100)表面の作製に成功し、その表面が(1×4)の周期構造を取っていることをLEEDおよび原子分解能NC-AFMにより確認することができた。

(2) アナターゼ型TiO₂表面の原子分解能観察

光触媒材料として非常によく知られているTiO₂はSTMやNC-AFMを用いた原子レベルの研究も多くある⁽¹⁾。TiO₂には、主にルチル型とアナターゼ型の結晶構造が存在し、多くのSTMやNC-AFMで研究されているのはルチル型の(110)表面である。これはルチル型TiO₂結晶材料の入手のしやすさと(110)表面の清浄化の再現性の高さにある。しかしながら、光触媒活性が高いのはアナターゼ型の結晶構造

であり、アナターゼ型の結晶が応用には多く用いられている。したがって、アナターゼ型に関する光触媒反応を理解することは、基礎・応用の両面で重要である。一方、アナターゼ型TiO₂の結晶は入手が困難であるため、STMやAFMだけでなく他の手法でも研究例がルチル型に比べて少ない。結晶を用いたアナターゼ型TiO₂の研究は主に(101)表面を用いて行われてきた。アナターゼ型TiO₂は、結晶方位により光触媒活性が異なることが報告されており、中でも(101)面は最も活性が低いと言われている⁽⁹⁾。応用を考えるうえで、より活性の高い表面を調べることが重要となってくる。

過去の研究では、LaAlO₃(100)基板やSrTiO₃(100)基板上に薄膜成長を行うことにより、アナターゼ型TiO₂(001)薄膜が作製できることが報告されている⁽¹⁰⁾。過去のLEEDによる研究では、アナターゼ型TiO₂(001)は(1×4)構造に再構成していることが報告されている^{(11),(12)}。しかしながら、再構成表面の構造の理解は難しく現在までに様々な構造モデルが提案されている。再構成表面の構造の決定は、実験と第一原理計算によって行われる。NC-AFMは試料表面の構造に対応する画像が得られると考えられているが、これまでアナターゼ型TiO₂(001)高分解能に測定された報告はなかった。

そこで、PLDを用いてアナターゼ型TiO₂薄膜を作製し原子分解能SPM測定を行った⁽¹³⁾。TiO₂薄膜の作製は、LaAlO₃(100)もしくはSrTiO₃(100)基板を用い、基板温度800°C、酸素分圧1×10⁻⁶Torrの条件でPLDを用いて成膜することで行った。上述したLaAlO₃(100)薄膜作製の時と同様に、ステップ&テラス表面を作製できる条件を探索した(図6)。ステップ&テラスが確認できた試料(図6(f))に対してLEED観察を行い、表面が(1×4)の再構成構造を有していることを確認した(図7(a))。図7(b)に示すようにSTM測定を行った結果、周期的な列構造が存在することを確認した。この周期は、約1.5 nmであり、これはa軸の格子定数(0.378 nm)の約4倍であり、確かに表面が4倍に再構成していることがわかる。

アナターゼ型TiO₂(001)-(1×4)再構成表面のNC-AFM観察を行ったところ、探針先端の状態によって3つの異なるコントラストの画像が得られることがわかった(図8)。いずれの画像においても、STM像と同様に約1.5 nm間隔の周期列構造が観測されており、LEEDの測定結果と矛盾がない。3つの画像の違いは、図8(a)のNC-AFM像では、明るいコントラストの周期列上に周期列が欠損し、途切れているような暗いコントラストが得られている。図8(b)のNC-AFM像では、明るいコントラストで表される周期列と周期列の間に明るいコントラストで示される輝点が観測されている。また、図8(c)のNC-AFM像では、明るいコントラストで表される周期列上に明るいコントラストの輝点が観測されている。3つの画像コントラストが得られることに関しては、ルチル型TiO₂(110)-(1×1)表面のNC-AFM像⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾でも同様の結果が得られている。これは探針先端の帯電状態(正、負、中性のいずれか)によると考えられている。

このように、機能コア表面をPLDで作製し真空を破るこ

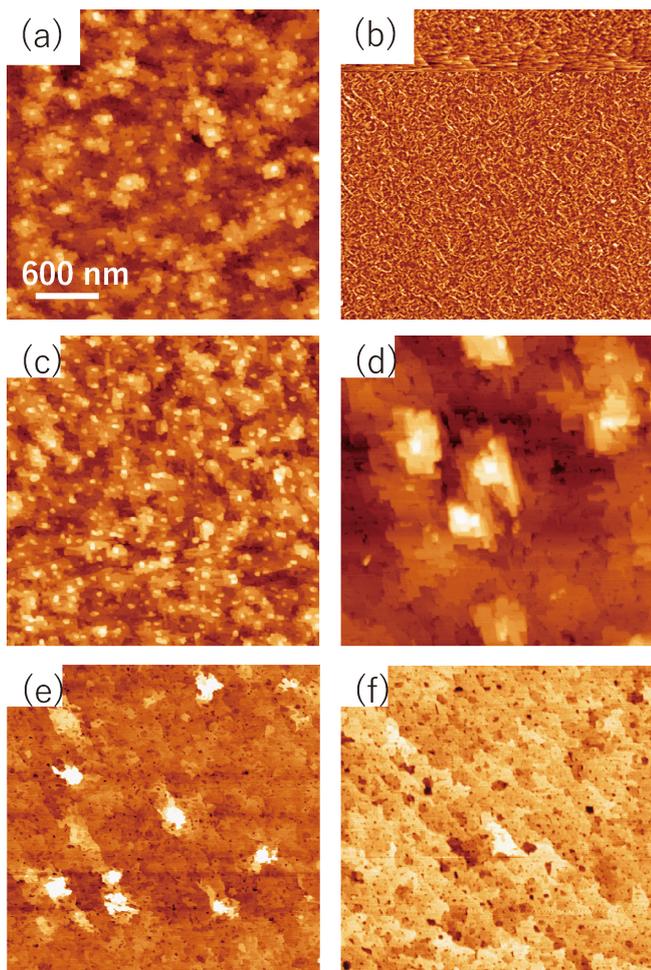


図6 アナターゼ TiO₂(001)表面の Tapping AFM 像。PLD の成膜条件は以下の通り。(a) 基板温度 $T=700^{\circ}\text{C}$, 酸素分圧 $P_0=1.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$, (b) $T=700^{\circ}\text{C}$, $P_0=1.0\times 10^{-3}\text{ Pa}$, (c) $T=700^{\circ}\text{C}$, $P_0=1.0\times 10^{-5}\text{ Pa}$, (d) $T=600^{\circ}\text{C}$, $P_0=1.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$, (e) $T=700^{\circ}\text{C}$, $P_0=1.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$, (f) $T=800^{\circ}\text{C}$, $P_0=1.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$. いずれの場合もレーザーパワー密度は約 1.0 J/cm^2 , 周波数は 2 Hz . (オンラインカラー)

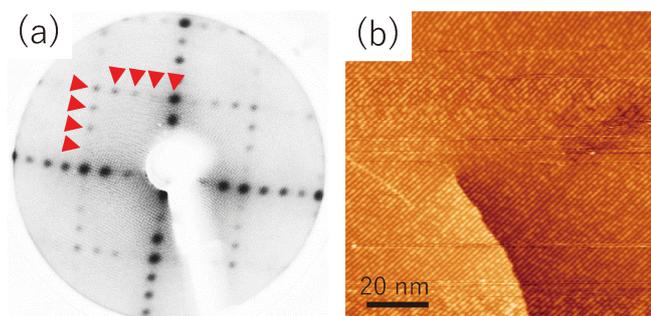


図7 Nb-doped SrTiO₃(100)基板上に作製したアナターゼ型 TiO₂(001)表面の(a) LEED 像と(b) STM 像。(オンラインカラー)

となく直接観察することで、原子レベルでの解析が可能となった。現在、新規の機能コア表面の清浄化に取り組んでいる。また、我々のグループでは、表面コア解析の新しい手法

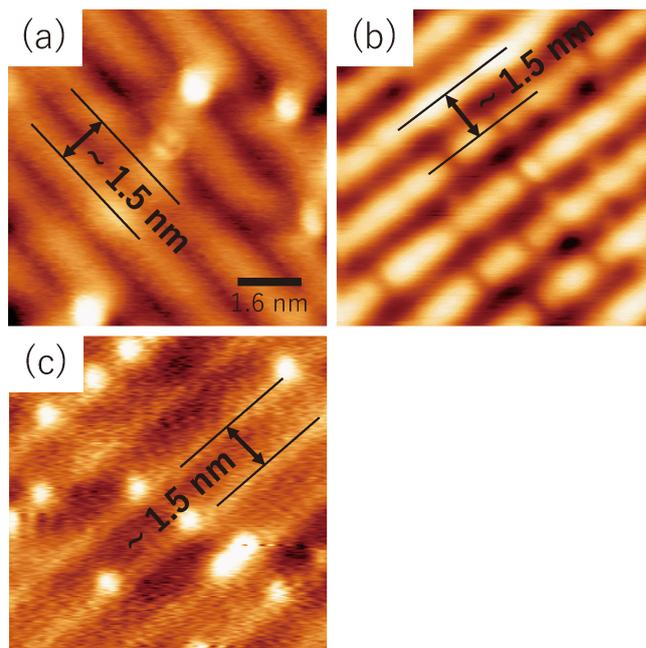


図8 アナターゼ型 TiO₂(001)-(1×4)再構成表面の3種類の異なるコントラストの NC-AFM 像。(オンラインカラー)

として超短電圧パルスと走査プローブ顕微鏡を融合させた局所分光法を開発している。これにより、機能コア(結晶欠陥や格子欠陥)の局所電子物性(局所仕事関数)を原子スケールで直接かつ定量的に評価することが可能となる。LaAlO₃(100)およびアナターゼ型 TiO₂(001)の NC-AFM 原子分解能画像のコントラストに関する詳細は、文献(6), (13)をご参照いただきたい。

4. 最後 に

STM/NC-AFM と PLD を組み合わせることで、原子分解能観察できる試料の幅が格段に広がった。これまでスパッタ&アニールで作製していた試料表面も PLD で作製することができ、試料作製時間を格段に短くすることができる。再現性のあるデータを取得することが可能となり、原子分解能表面機能コア解析への利用が進むと確信している。今後は、欠陥の状態が制御された機能コア清浄表面の作製の系統的な解析だけでなく、計算手法との融合を進めて表面機能コア解析手法を確立させていきたい。

本研究は、科学研究費補助金(21K14534, 21K18876, 21H01812, 19H05789, 20H02697)の支援を受けたものです。ここに特記して感謝の意を評します。

文 献

- (1) U. Diebold: Surf. Sci. Rep., **48**(2003), 53-229.
- (2) S. Ojima, D. Katsube, H. Yamashita, Y. Miyato, S. Abo and M.

Abe: Jpn. J. Appl. Phys., **58**(2019), SIIA10.
(3) D. Katsube, Y. Takase, H. Yamashita, S. Abo, F. Wakaya and M. Abe: Mater. Trans., **56**(2015), 1310-1313.
(4) D. Katsube, H. Yamashita, S. Abo and M. Abe: Beilstein J. Nanotechnol., **9**(2018), 686-692.
(5) 勝部大樹：博士学位論文，大阪大学大学院基礎工学研究科，(2019).
(6) D. Katsube and M. Abe: Appl. Phys. Lett., **113**(2018), 031601/1-3.
(7) J. Yao, P. B. Merrill, S. S. Perry, D. Marton and J. W. Rabalais: J. Chem. Phys., **108**(1998), 1645-1652.
(8) Z. Q. Liu, Z. Huang, W. M. Lu, K. Gopinadhan, X. Wang, A. Annadi, T. Venkatesanand Ariando: AIP Advances, **2**(2012), 012147-1/-5.
(9) J. Pan, G. Liu, G. Q. Lu and H.-M. Cheng: Angew. Chem. Int. Ed., **50**(2011), 2133-2137.
(10) S. Yamamoto, T. Sumita, Sugiharuto, A. Miyashita and H. Naramoto: Thin Solid Films, **401**(2001), 88-93.
(11) G. S. Herman, M. R. Sievers and Y. Gao: Phys. Rev. Lett., **84**(2000), 3354-3357.
(12) G. S. Herman, Y. Gao, T. T. Tran and J. Osterwalder: Surf. Sci., **447**(2000), 201-211.
(13) D. Katsube and M. Abe: Nanotechnology, **30**(2019), 215704 (8pp).
(14) G. H. Enevoldsen, A. S. Foster, M. C. Christensen, J. Lauritsen and F. Besenbacher: Phys. Rev. B, **76**(2007), 205415.
(15) A. Yurtsever, D. Fernandez-Torre, C. Gonzalez, P. Jelinek, P. Pou, Y. Sugimoto, M. Abe, R. Perez and S. Morita: Phys. Rev. B, **85**(2012), 125416.

★★

阿部真之
1999年3月 大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了 博士(工学)
1998年4月 日本学術振興会特別研究員
1999年 榊東芝
2002年 大阪大学助教授(准教授)
2012年4月 名古屋大学准教授
2014年4月 現職 大阪大学教授
専門分野：アトムテクノロジー
◎走査型プローブ顕微鏡を用いて金属酸化物表面の状態を原子分解能で測定する技術の開発を行っている。

★★



阿部真之



勝部大樹



山下隼人



稲見栄一



CUSTANCE Oscar