

第2回放射光表面科学部会シンポジウム
「放射光表面科学の最前線」

プログラム&予稿集

主催：日本表面科学会、放射光表面科学部会

共催：日本放射光学会、VUV・SX高輝度光源利用者懇談会

日時：平成19年1月16（火）、17日（水）

場所：東京大学理学部化学教室5F講堂

シンポジウム企画委員

朝倉清高（北大触媒センター）

小澤健一（東工大院理）

尾嶋正治（東大院工：部会長）

小森文夫（東大物性研）

近藤寛（東大院理）

大門寛（奈良先端大院）

吉信淳（東大物性研）

口頭発表プログラム

【1月16日（火）】

13:00-13:10 開会挨拶 尾嶋正治（放射光表面科学部会長）

(1)表面低次元物質（座長）吉信 淳

13:10-13:35 長尾忠昭（NIMS）原子スケール金属ワイヤーの中のプラズモン

13:35-14:00 松田 巖（物性研）角度分解光電子分光による低次元表面の電子状態

14:00-14:25 高木康多（理研播磨研）コバルトナノトッドの軟 X 線発光分光

14:25-14:50 柳楽未来（広島大理）角度分解光電子分光による Cu(110)(2x1)O ストライプ構造の表面電子状態

14:50-15:15 奥田太一（物性研）Ni(111)表面のスピン偏極した表面電子状態

15:15-16:35 ポスターセッション+コーヒープレーク（5F 講堂前ロビー）

(2)イメージング（座長）藤森 淳

16:35-17:00 朝倉清高（北大触媒研）触媒表面の光電子顕微鏡イメージング

17:00-17:25 江口豊明（物性研）放射光励起 STM の開発と性能評価

17:25-17:50 谷内敏之（東大院工）放射光光電子分光顕微鏡による磁性ナノ構造の磁気イメージング

18:00- 懇親会

【1月17日（水）】

(3)新物質系（座長）小森文夫

9:00-9:25 横谷尚睦（岡山大自然）超伝導ダイヤモンドの高分解能角度分解光電子分光

9:25-9:50 伊藤孝寛（UVSOR）低次元強相関係の光電子分光

9:50-10:15 和達大樹（東大新領域）ペロブスカイト型酸化物の角度分解光電子分光

10:15-10:40 加藤有香子（奈良先端大）ポロンドープダイヤモンド中ボロンサイトの立体原子顕微鏡

<休憩>

(4)バルク（座長）朝倉清高

10:50-11:15 高田恭孝（理研 SPring-8）高分解能硬 X 線光電子分光

11:15-11:40 関山 明（阪大基礎工）バルク敏感光電子分光

11:40-12:05 堀場弘司（東大工）強相関酸化物超構造の in-situ 光電子分光・硬 X 線光電子分光

<昼食>

(5)表面化学（座長）近藤 寛

13:10-13:35 寺岡有殿（原研機構）酸素分子線により誘起される Si および金属表面の酸化過程

13:35-14:00 坂本一之（千葉大）二原子分子の吸着・反応過程；Si(111)表面の初期酸化過程

14:00-14:25 小澤健一（東工大）酸化物表面上の金属クラスターの電子状態

14:25-14:35 ポスター賞の表彰、まとめと閉会挨拶 尾嶋正治

（ポスター賞 2 件には記念楯を贈呈し、表面科学会誌に受賞者氏名を掲載）

ポスター発表プログラム

1. Quantum well states of Ag films grown on Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au surface at room temperature

K. He, I. Matsuda, T. Hirahara, and S. Hasegawa

Department of Physics, Faculty of Science, Univ. of Tokyo

2. ペンタセン超薄膜の電子構造

角田治哉(1)、平原徹(2)、松田巖(2)、長尾忠昭(3)、長谷川修司(2)、上野信雄(1)、坂本一之(1)
(1)千葉大自然科学、(2)東大院理、(3)物材機構

3. 熱拡散 Mn/GaAs(001)界面の光電子分光

宋敬錫(1)、長船義敬(1)、小林正起(1)、石田行章(1)、黄鐘日(2)、江端一晃(2)、大木康弘(2)、藤森淳(2)、岡林潤(3)、金井謙(3)、久保光太郎(3)、高橋晴彦(3)、尾嶋正治(3)
(1)東大院理、(2)東大院新領域、(3)東大院工

4. Nb ドープした SrTiO₃ の角度分解光電子分光

前川考志(1)、滝沢優(1)、和達大樹(1)、吉田鉄平(2)、藤森淳(2)、組頭広志(3)、尾嶋正治(2)
(1)東大院理、(2)東大院新領域、(3)東大院工

5. SrVO₃ 薄膜の角度分解光電子分光

滝沢優(1)、簗原誠人(2)、組頭広志(3)、豊田大介(3)、前川考志(1)、和達大樹(1)、吉田鉄平(4)、藤森淳(1, 4)、尾嶋正治(2, 3)、Mikk Lippmaa(5)、川崎雅司(6)、鯉沼秀臣(4)
(1)東大院理、(2)東大院総合文化、(3)東大院工、(4)東大院新領域、(5)東大物性研、(6)東北大金研

6. 電子ドープ系高温超伝導体の角度分解光電子スペクトルのランタノイド置換による系統的変化

池田正樹(1)、吉田鉄平(1)、橋本信(2)、工藤諭(1)、藤森淳(1)、久保田正人(3)、小野寛太(3)、宇野沢圭一(1)、笹川崇男(1)、高木英典(1)
(1)東大院新領域、(2)東大院理、(3)高エネルギー加速器研究機構

7. Cu(110)(2×1)-0 表面上に成長した Fe の構造と磁性

柳楽未来(1)、沢田正博(2)、矢治光一郎(3)、望戸力(1)、上野哲郎(1)、木村昭夫(1)、生天目博文(2)、谷口雅樹(1, 2)
(1)広大院理、(2)広大放射光セ、(3)東大物性研

8. Si(110)-16×2 表面初期酸化過程の放射光光電子分光

富樫秀晃(1)、山本喜久(1)、後藤成一(1)、高橋裕也(1)、中野卓哉(1)、加藤篤(1)、長谷川智(1)、今野篤史(1)、末光真希(1)、朝岡秀人(2)、吉越章隆(2)、寺岡有殿(2)、成田克(3)
(1)東北大学際科学国際高等研究センター、(2)原研、(3)九州工大

9. 高エネルギー光電子放出における non-dipole 効果の理論的研究

鈴木理絵(1)、藤川高志(1)、荒井礼子(1)、篠塚寛志(1)、Laszlo Kover(2)
(1)千葉大自然科学、(2)Institute of Nuclear Research

10. Observation of Vicinal Au(788) Surface Electronic Structure by STM

B. Usman(1)、S. Shirakiv、M. Ohara(2)、R. Arafune(2)、N. Takagi(1, 2)、M. Kawai(1, 2, 3)
(1)東大院工、(2)東大院新領域、(3)理研

11. XPDにおける円偏光由来のスピンの理論的研究

和田正彦、伊藤綱太、小西健久、藤川高志

千葉大自然科学

12. Bi2201 及びBi2212 の円偏光励起原子立体写真

酒井智香子(1)、松井文彦(1, 2, 3)、竹内恒博(4)、松下智裕(3)、郭方准(3)、加藤有香子(1)、
稲地加那子(1)、成川隆史(1)、大門寛(1, 2, 3)

(1) 奈良先端大物質、(2)CREST-JSTB、(3)JASRI/SPring-8、(4)名大エコトピア

13. 高エネルギー分解能小型2次元光電子分光器の開発

高橋伸明(1)、松井文彦(1, 2)、浜田洋司(3)、中西康司(3)、小川浩二(4)、難波秀利(4)、大門
寛(1, 2, 4)

(1) 奈良先端大物質、(2)CREST-JSTB、(3)立命館大SR センター、(4)立命館大理工

14. 窒素吸着したCu(001)表面上のスズの表面構造と電子状態

矢治 光一郎、奈良 裕樹、中辻 寛、飯盛 拓嗣、下山田 篤史、石坂 香子、辛 埴、小森 文夫
東大物性研

15. ARPES によるCu/ZnO(1010)表面の電子状態:Cu クラスターの酸化反応

大場由香子(1)、小澤健一(2)、枝元一之(1)

(1)立教大理、(2)東工大院理工

16. ZrC(100)面上に作成したZrO(100)薄膜の共鳴光電子分光

永山隆博(1)、枝元一之(1)、小澤健一(2)

(1)立教大理、(2)東工大院理工

17. 偏光 NEXAFS 分光法によるポリ(3-アルキルチオフェン)薄膜の面内配向評価

小野木亮(1)、吉川元起(2)、霍間勇輝(3)、松本晃(1)、池田進(3)、島田敏宏(4)、斉木幸一朗(3, 4)、
中原弘雄(1)、上野啓司(1)

(1) 埼玉大理工、(2)東北大金研、(3)東大院新領域、(4)東大院理

**18. 角度分解光電子分光によるゲートスタック構造の化学結合状態識別深さ方向分布の
評価**

豊田智史(1)、岡林潤(1)、尾嶋正治(1, 2)、劉国林(3)、劉紫園(3)、池田和人(3)、白田宏治(3)

(1) 東大院工、(2)JST-CREST、(3)STARC

19. SPELEEM を用いたhigh-k ゲート絶縁膜/Si 界面の局所的還元反応解析

安原隆太郎(1)、谷内敏之(1)、組頭広志(1, 2)、尾嶋正治(1, 2)、郭方准(2, 3)、小野寛太(2, 4)、
木下豊彦(2, 3)、池田和人(5)、劉 国林(5)、劉 紫園(5)、白田宏治(5)

(1)東大院工、(2)JST-CREST、(3)高輝度光科学研究センター、(4)高エネルギー加速器研究機構、
(5)半導体理工学研究センター

口頭発表要旨

原子スケール金属ワイヤーの中のプラズモン

長尾忠昭

物質・材料研究機構

e-mail: NAGAO.Tadaaki@nims.go.jp

シリコン高指数面をテンプレートとして、金-シリコン原子鎖が1、2 nm 程度の間隔で周期的に並ぶ配列を構築することができる。金原子とシリコン原子の結合に由来する“自由電子的かつ金属的”な1次元電子バンドが形成され、この伝導パスに沿って、電子が自由に動くことができる。この原子鎖内の電子系は「究極の1次元伝導電子系」であり、1次元伝導パスに沿って、電界を伴って伝播する電子密度の疎密波、つまり1次元プラズモンと呼ばれる超高速の波動が生じる。1次元プラズモンは朝永振一郎がその理論の中でいち早く注目したことでも知られる多電子系の音響波的な集団運動に他ならない。この原子鎖の中のプラズモンの振る舞いには、低次元な媒体への電子系の閉じ込め効果や「交換・相関効果」と呼ばれる電子同士の間隔効果の効果が敏感に反映されることが予想されていたが、観測例が殆ど報告されておらず、理論計算との定量的な比較を含む詳細な議論はこれまでに皆無であった。

我々は、波数分解能を一桁以上高めた高分解電子エネルギー損失分光 (HREELS) 法を用いて、赤外領域で音響波的に振舞う1次元プラズモンの分散関係の決定に初めて成功した。1次元伝導パス内の動的交換・相関効果を考慮した理論解析により、交換・相関効果が1次元プラズモンに及ぼす影響について理論解析を行った。また、論争となっていた1次元バンドの Rashba 効果に関してもプラズモンの側面からバンド分裂が生じていることを決定付け、さらに温度変化における1次元電子系の金属絶縁体転移に関してもその兆候をプラズモンバンドの変化として検出できた。本講演では主に Si(557)面上の金-シリコン原子鎖について報告するが、Si(111)表面上の金-シリコン原子鎖やインジウム原子鎖の最新の測定結果についても一部紹介したい。

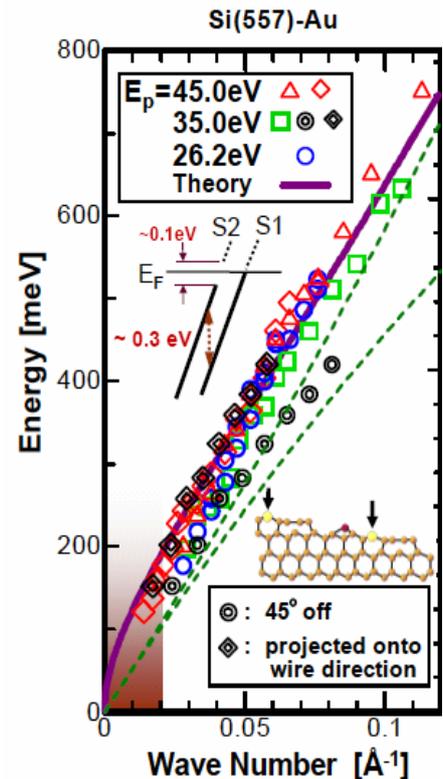


図1 Si(557)表面上のAu-Si原子鎖を伝播するプラズモンの分散関係。入射エネルギー $E_p = 26.2\text{eV} - 45.0\text{eV}$ 。左上はバンド構造の模式図。右下は原子配列構造の模式図(断面)。

角度分解光電子分光による低次元表面の電子状態

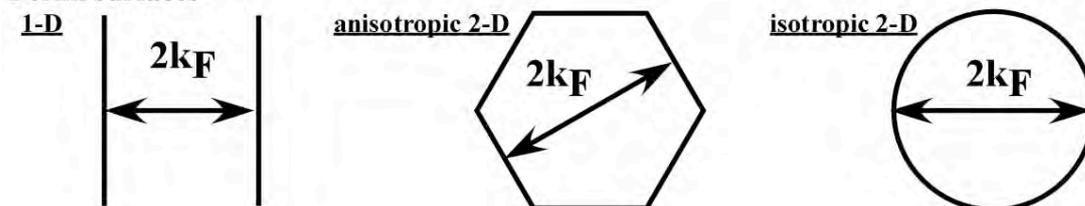
松田巖

東京大学物性研究所附属軌道放射物性研究施設

e-mail: imatsuda@issp.u-tokyo.ac.jp

固体表面はそれ自身が2次元であるため、そこに局在した電子状態（表面状態）は2次元以下の低次元系を成す。特に金属的なバンドを持つ表面状態は、結晶表面（表面超構造）の対称性を反映したフェルミ面を有し、その形状に応じた低次元特有の相転移や電子輸送現象を発現する[1]。角度分解光電子分光法は、物質の電子状態を直接計測できる強力な実験手法であり、これを用いると様々な角度（波数）におけるフェルミ準位での光電子分光強度分布から系のフェルミ面形状をマッピングすることができる。下図は Si(111)表面上金属吸着系における1次元金属相 (4×1 -In) [2]、異方的2次元金属相 (5.55×5.55 -Cu) [3]、等方的2次元金属相 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag) [4]のフェルミ面形状と実際の光電子強度マップである。図のように光電子分光の結果はフェルミ面形状の輪郭を再現するものの、その強度分布には強い波数依存性がある。当日はこれらのフェルミ面に起因する表面物性を紹介すると共に、この強度マップについて光電子過程における遷移確率から議論する。

Fermi surfaces



Photoemission Intensity maps @ E_F

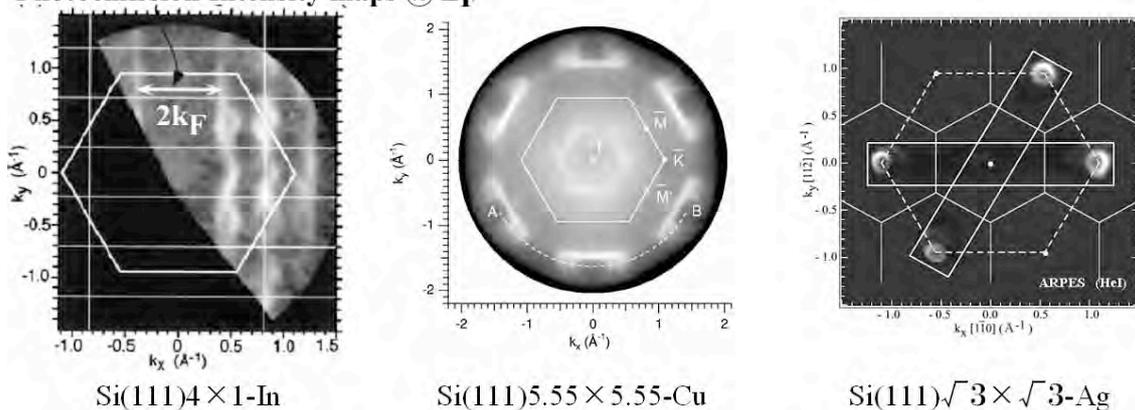


図 低次元フェルミ面形状と表面金属相のフェルミ準位における光電子強度マップ

- [1] I. Matsuda *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 235315 (2005). [2] H. W. Yeom *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 4898 (1999). [3] H.-J. Neff, I. Matsuda, T. Greber, and J. Osterwalder, Phys. Rev. B **64**, 235415 (2001). [4] T. Hirahara, I. Matsuda, and S. Hasegawa, e-J. Surf. Sci. Nanotechnology, **2**, 141 (2003).

コバルトナノツドの軟 X 線発光分光

高木康多⁽¹⁾, 富松宏太⁽²⁾, 矢治光一郎⁽²⁾, 飯盛拓嗣⁽²⁾, 中辻寛⁽²⁾,
原田慈久⁽¹⁾, 徳島高⁽¹⁾, 竹内智之⁽¹⁾, 高田恭孝⁽¹⁾, 辛埴^{(1), (2)}, 石川哲也⁽¹⁾, 小森文夫⁽²⁾

⁽¹⁾理研/SPring-8

⁽²⁾東京大学物性研究所

e-mail:y-takagi@spring8.or.jp

Cu(001)表面に窒素を 0.5ML 吸着させると $d(2 \times 2)$ 構造が表面全体を覆う窒素飽和表面が形成される。この窒素飽和表面に Co を蒸着した場合、窒素吸着面が不活性膜として働き Co 原子と基板の Cu 原子の置換が抑制される。さらに Co の被覆量が多くなると基板上の窒素原子が Co 膜の最表面に析出することが STM の実験から明らかになっている[1]。これらから、窒素飽和面への Co 蒸着により形成される構造は薄膜と基板間のインターミキシングが少ない界面をもつ理想的な Co 薄膜になっていると考えられる。

今回はこの表面の Co 薄膜の電子状態を軟 X 線発光分光(XES)により測定した。XES は内殻励起を用いた測定のため、入射光のエネルギーを調整することにより元素選択的な測定が可能となる。図1は入射光のエネルギーをX線吸収分光(XAS)における Co 吸収端直上の 777.5eV に設定し測定した Co $L_{3, 3d-2p_{3/2}}$ の XES スペクトルである。これを見ると 776.5eV 付近のメインピークが Co の蒸着量が少ないほど高エネルギー側にシフトし、さらに線幅が細くなっていることがわかる。ピークフィッティング解析によって、このスペクトルはふたつに成分に分けられることがわかった。ひとつは 4.0ML Co/Cu(001)のスペクトルから得られる bulk-like な成分であり、もうひとつはそれよりも高エネルギー側にある線幅の細い成分である。このふたつの成分の強度比の変化を考えると、Co の蒸着量変化に対する XES スペクトルの形状変化を説明することができる。

また第一原理計算によりこの構造における Co 薄膜の電子状態を求めると今回の XES から得られた結果と非常に良い一致を示した。

文献

[1] D.Sekiba *et.al*, Surf. Sci. **590**, 138 (2005)

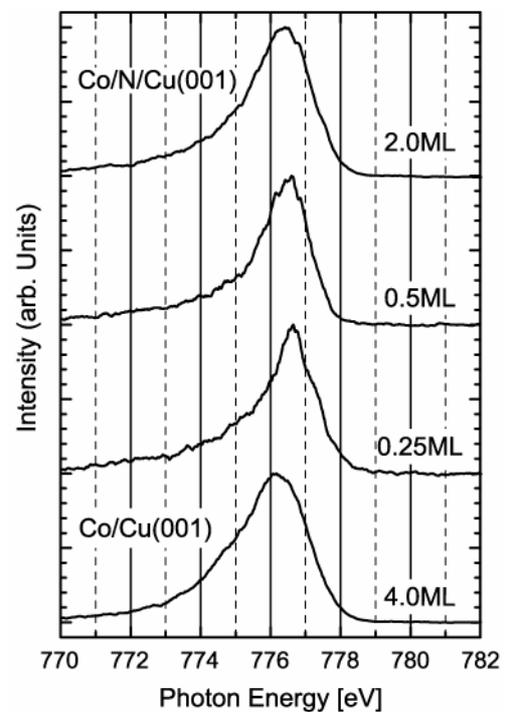


図1 Co/Cu(001)および Co/N/Cu(001)表面の軟 X 線発光スペクトル $h\nu=777.5\text{eV}$

角度分解光電子分光による

Cu(110) (2x1)0 ストライプ構造の表面電子状態

柳楽未来¹⁾、沢田正博²⁾、東口光晴¹⁾、矢治光一郎³⁾、望戸力¹⁾、上野哲郎¹⁾、
三浦雄一¹⁾、島田賢也²⁾、木村昭夫¹⁾、生天目博文²⁾、谷口雅樹²⁾
広大院理¹⁾、広大放射光セ²⁾、東大物性研³⁾

e-mail : nagr-mirai@hiroshima-u.ac.jp

金属表面上に作成された 1 次元構造は、1 次元性に由来した特異な電子状態を示すため、非常に興味を持たれている。我々は 1 次元的なストライプ構造 Cu(110) (2x1)0 に注目し、1 次元性に由来した電子状態を詳細に調査した。Cu(110) 表面に酸素を吸着すると表面の [1-10] 方向で Cu 清浄表面と Cu-O 表面が交互に配列したストライプ構造が形成される。我々は広島大学放射光科学研究センターの BL1 において、高分解能角度分解光電子分光 (ARPES) を行いストライプ表面が示す電子状態を明らかにした。

ARPES によって得られた Cu(110) 表面の Shockley 表面状態について、ストライプに対して垂直方向である $\bar{Y}-\bar{S}$ 方向のエネルギー分散を図 1 に示す。清浄表面では自由電子的な分散を示す Shockley 表面状態は、ストライプ垂直方向に沿って準位が離散化することが観測された。我々は量子井戸モデルを適用して解析した結果、表面準位が清浄表面で非常に強い閉じ込め効果を受けていることを明らかにした。

本発表では、量子井戸状態の温度依存性や、再構成表面領域の Cu-O 状態の閉じ込め効果などについても扱う。また、先行研究との違いについても述べる。

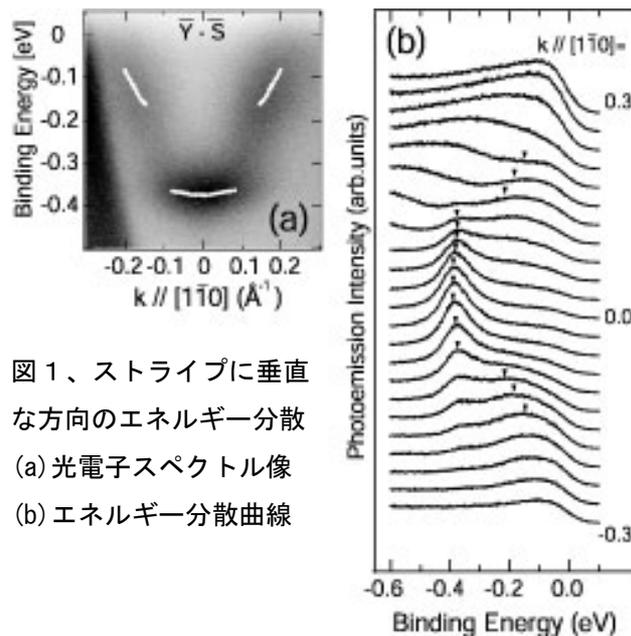


図 1、ストライプに垂直な方向のエネルギー分散
(a) 光電子スペクトル像
(b) エネルギー分散曲線

Ni (111) 表面のスピンの偏極した表面電子状態

奥田太一⁽¹⁾, Jorge Lobo-Checa⁽²⁾, Juerg Osterwalder⁽²⁾, Thomas Greber⁽²⁾

⁽¹⁾東京大学物性研究所

⁽²⁾チューリッヒ大学物理研究所

e-mail: okudat@issp.u-tokyo.ac.jp

Ni(111)表面には、二つの表面準位（ショックレー及びタム準位）が存在することが知られている[1]。しかしながらこの表面は水素に対して極めて活性であり、その表面準位の寿命が非常に短いため、その電子状態は詳細に研究されていない。特にスピンも含めた電子状態については、非占有状態のショックレー準位についてのスピン偏極逆光電子分光による報告[2]が有るのみであり、タム準位についてはこれまで報告がない。そこで我々は、これらの表面準位についてスピン及び角度分解光電子分光を行い、スピンを含めた電子状態を観測した。

実験は、スイスライトソースの表面界面分光ビームラインに設置された完全光電子分光実験装置（COPHEE: COmplete PHotoEmission Experiment）[3]を用いて行った。この装置には光電子分光アナライザの後に二台のモット検出器が取り付けられており、スピンの三次元解析が行えるようになっている。

図は、この装置で観測した Ni(111)清浄表面の角度分解光電子スペクトルである。分散の小さなバルク d バンド (Λ_3) より低束縛エネルギー側に、表面準位に起因する二つの肩構造がはっきりと観測された。タム準位は $\bar{\Gamma}$ 点から \bar{K} 点に向かって負の分散を持ち、ショックレー準位は正の分散を持つ。これらの表面準位についてスピン分解光電子分光測定を行った結果、ショックレー準位についてはスピン偏極逆光電子分光の結果とよく一致するスピン交換分裂の値を得た。一方、タム準位のスピン交換分裂は非常に小さいことが分かった。

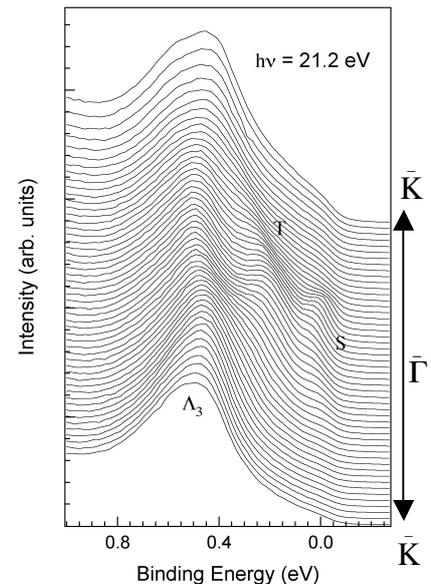


図1 Ni(111) 価電子帯の角度分解光電子スペクトル ($h\nu = 21.2\text{eV}$ $\theta_i = 45^\circ$)。バルクバンド (Λ_3) に加えてショックレー (S)、タム (T) の二つの表面準位が観測された。

[1] J. Kutzner et al., Phys. Rev. B 56, 16003 (1997).

[2] M. Donath, F. Passek, and V. Dose, Phys. Rev. Lett. 70, 2802 (1993).

[3] M. Hoersch et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 124, 263 (2002).

XPEEM によるタンタル基板上的の金とその吸着挙度

堤哲也⁽¹⁾、新美大伸⁽²⁾、宮本剛志⁽¹⁾、朝倉清高⁽²⁾、北島義典⁽³⁾

⁽¹⁾北海道大学工学研究科量子理工学

⁽²⁾北海道大学触媒化学研究センター

⁽³⁾物質構造研究所放射光

e-mail:askr@cat.hokudai.ac.jp

金ナノ粒子は、CO の低温酸化触媒として、注目されている。そのメカニズムとして、ナノ粒子化、担体酸化物との協働触媒効果、担体酸化物との電子移動が提案されている。一方、活性化には、必ず昇温過程が含まれる。そこで、本研究では、Ta 酸化物基板に Au をのせ、昇温することで、Au と Ta との昇温過程を XPEEM(X-ray photoemission electron microscopy)および EXPEEM(Energy-filtered X-ray photoemission electron microscopy)で調べた。その結果、773 K の処理により Ta と Au の合金が形成することを見出した。図 1 に水素吸着に伴う仕事関数の変化を示した。Ta 領域においては、水素吸着に伴い、仕事関数が増大するが、ある時点から、仕事関数が減少する。これは、Ta の内部に水素が吸蔵するため、双極子の方向が逆になり、仕事関数が減少したと考えられる。この水素は排気により容易に脱離する。一方、Au の領域においても水素の吸着がおこる。一般には、水素金は水素を吸着する能力が無いが、Au と Ta が合金を形成するために、Au の化学吸着能が増すと考えられる。

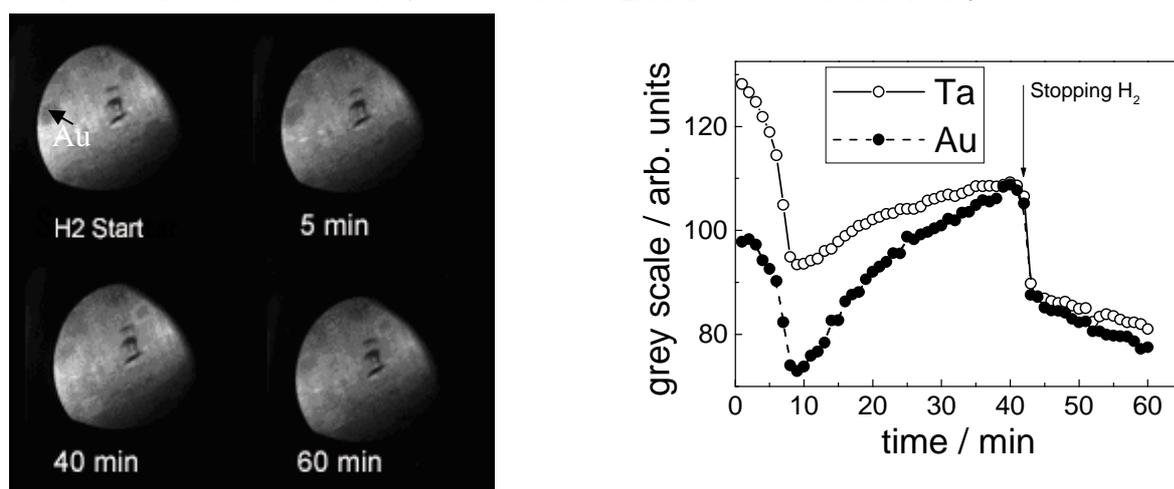


図 1 773K で加熱した Ta 基板上的の金アイランドの PEEM および水素吸着、吸蔵挙動

放射光励起 STM の開発と性能評価

江口豊明, 奥田太一, 松島毅, 片岡章, 原沢あゆみ, 秋山琴音,
木下豊彦, 長谷川幸雄
東京大学 物性研究所
e-mail: eggy@issp.u-tokyo.ac.jp

我々は、STMの試料表面に放射光を照射し、励起された内殻電子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の開発を進めている。放射光の利点は、高い光強度・輝度に加え、光のエネルギー可変性にある。これを生かして、特定元素の内殻準位の電子励起や、内殻準位に起因する吸収スペクトルの測定が可能となる。図1は、Si(001)基板上のAu緩衝層上に作製したNiドット試料に、Ni L_3 吸収端 (852.7 eV) よりやや高いエネルギーの放射光 ($h\nu = 855$ eV) を照射しながら得たSTMトポグラフィ像 (図左上) と同時に得た光誘起電流像 (図右上)

(図右上) である。図中下のラインプロファイルに示されるように、Niドット上では光誘起電流が増加しており、元素固有情報の二次元分布像が得られている [1]。得られた光誘起電流像から見積もられる空間分解能は約14 nmと、既にPEEMよりも高い分解能が実現されている。より高輝度の放射光を利用することで、更なる分解能の向上が期待される。

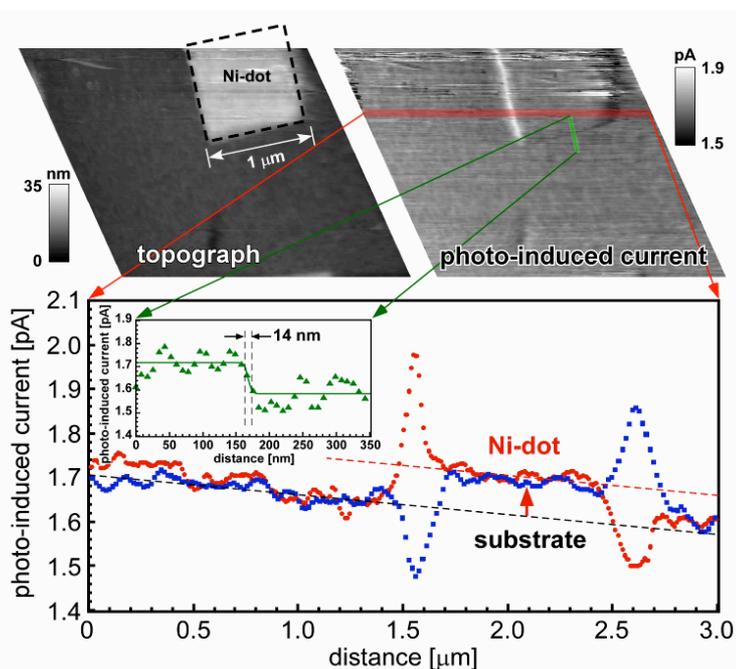


図1 放射光 ($h\nu = 855$ eV) 照射下で得たNiドット試料のSTMトポグラフィ像 (左上) と光誘起電流像 (右上)。(図下) 光誘起電流像から得たラインプロファイル。

文献

[1] T. Eguchi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 243119 (2006).

放射光光電子顕微鏡による磁性ナノ構造の磁気イメージング

谷内敏之⁽¹⁾, 安原隆太郎⁽¹⁾, 久保田正人⁽²⁾, 組頭広志⁽¹⁾, 岡崎宏之⁽³⁾, 脇田高德⁽³⁾,
横谷尚睦⁽³⁾, 小野寛太⁽²⁾, 尾嶋正治⁽¹⁾, Mikk Lippmaa⁽⁴⁾, 川崎雅司⁽⁵⁾, 鯉沼秀臣⁽⁶⁾

⁽¹⁾東京大学大学院工学系研究科

⁽²⁾高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

⁽³⁾岡山大学大学院自然科学研究科

⁽⁴⁾東京大学物性研究所

⁽⁵⁾東北大学金属材料研究所

⁽⁶⁾東京大学大学院新領域創成科学研究科

e-mail: taniuchi@sr.t.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)は超巨大磁気抵抗効果を示すことから、トンネル磁気接合素子への応用が期待されている。ミクロン以下の磁性体の磁区構造はバルクや薄膜とは大きく異なり形状や大きさに強く依存するため、これを調べることはトンネル磁気接合素子応用においてきわめて重要である。本研究では微細加工により LSMO 薄膜のナノ構造を作製し、放射光光電子顕微鏡による磁区構造の直接観察を行った。

2. 実験方法 SrTiO_3 (100)ステップ基板の上にレーザー-MBE 法を用いて LSMO ($x=0.4$)単結晶薄膜(膜厚: 40 nm)を作製した。微細加工は電子ビームによる描画とアルゴンミリングによるエッチングによって行った。磁区観察は放射光施設 SPring-8 の BL25SU に設置された光電子顕微鏡装置を用いて行った。

3. 結果と考察 PEEM 観察の結果、ステップ方向によって磁場印加後、素子中に全く異なる磁区構造が現れることが明らかになった。例として、図 1 に基板のステップが縦方向に向いた $5\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ の LSMO ナノ構造の磁区構造観察結果を示す。磁場は素子の長手方向に印加後、測定を行った。図 1(a)ではステップ方向に磁化の向いた単磁区構造を持っている一方、図 1(b)では磁区構造が互いに反平行の磁化を持つ複数の磁区が形成された。これらの結果はこのサイズにおいてステップ誘起の一軸磁気異方性が形状異方性よりも非常に大きいことを示している。本講演では磁区形成の素子サイズ依存性についても議論する。

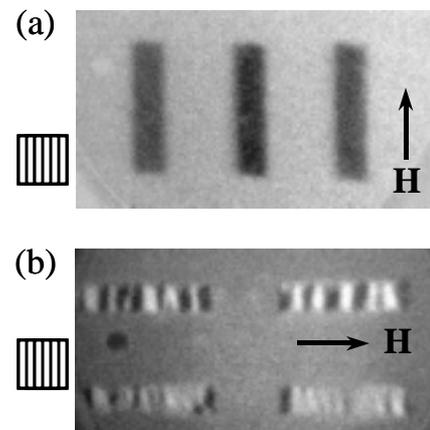


図 1. $5\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ の $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ナノ構造の磁区構造。ステップは縦方向に並んでいる(挿入図)。磁場を矢印の方向に印加後、測定した。

超伝導ダイヤモンドの高分解能角度分解光電子分光

横谷尚睦⁽¹⁾, 中村哲也⁽²⁾, 松下智裕⁽²⁾, 室隆桂之⁽²⁾, 高野義彦⁽³⁾, 長尾雅則⁽³⁾,

竹之内智大⁽⁴⁾, 川原田洋⁽⁴⁾, 小口多美夫⁽⁵⁾

⁽¹⁾岡山大学 大学院自然科学研究科

⁽²⁾(財) 高輝度光科学研究センター

⁽³⁾(独) 物質・材料研究機構

⁽⁴⁾早稲田大学 理工学部

⁽⁵⁾広島大学 大学院先端物質科学研究科

e-mail: yokoya@ cc.okayama-u.ac.jp

2004 年に高濃度硼素ドーパダイヤモンドが超伝導性を示すことが報告された[1]。高濃度硼素ドーパダイヤモンドの金属性の起源を調べるために、化学気相堆積法で作成したホモエピタキシャル薄膜に対して、軟 X 線角度分解光電子分光を行った。図 1 に、ブリルアンゾーン Γ 点近傍で測定したフェルミ準位近傍のバンド分散を示す[2]。ドーパ量を変化させるに従い、価電子帯頂上にホールが系統的に導入される様子がされた。このことは、高濃度硼素ドーパダイヤモンドにおいては、価電子帯頂上に導入されたホールが金属的伝導に重要な役割を担うことを示す。超伝導転移温度以下の温度ではこれらのホールが超伝導を担うことになる。

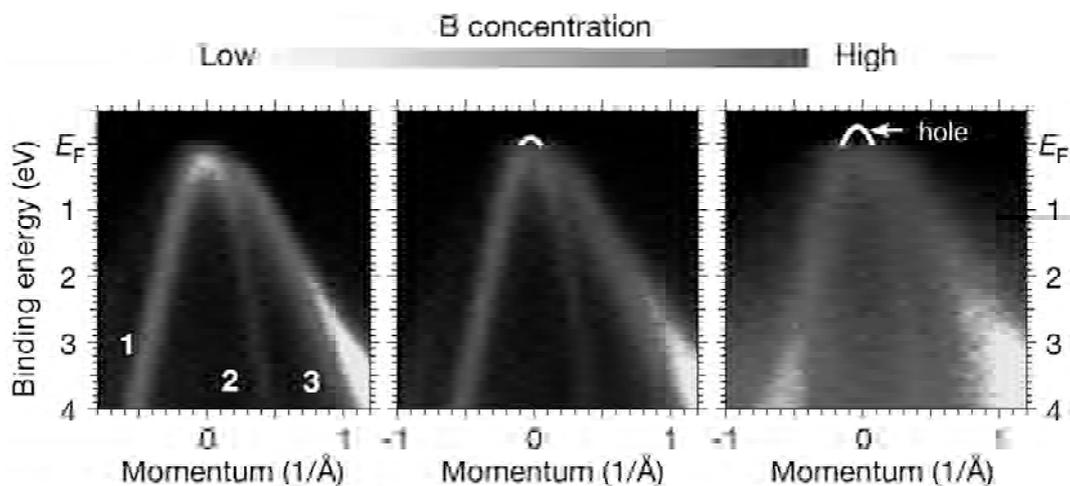


図 1 高濃度硼素ドーパダイヤモンドのフェルミ準位近傍のバンド分散の硼素濃度依存性.

文献

[1] E.A. Ekimov et al., Nature 428 (2004) 542.

[2] T. Yokoya et al., Nature 438 (2005) 647.

低次元強相関電子系化合物の光電子分光

伊藤孝寛^(1,2), Hojun Im^(1,3), 木村真一^(1,2)

⁽¹⁾分子科学研究所 UVSOR 施設

⁽²⁾総合研究大学院大学物理科学研究科

⁽³⁾Sungkyunkwan University, Korea

e-mail: tito@ims.ac.jp

強相関電子系化合物は、磁性から超伝導まで多彩な機能を示すことから注目されている。特に、この系における機能の発現に果たす「伝導・磁性の低次元性」の役割は、機能設計の上で手がかりとなると考えられており、機能と電子状態の関わりを系統的に研究することが、放射光物性研究における重要課題の一つとなっている。

本講演では、我々が希土類から有機導体系まで多岐にわたる低次元強相関電子系化合物において行ってきた放射光物性研究について、機能と電子状態の関わりからの議論を行う予定である。

例えば、 CeTe_2 は圧力下において 2 次元的な電荷密度波(CDW)形成を起源とする、磁性と超伝導の共存状態をもつと考えられてきた系である[1]。それに対して、放射光を用いた 3 次元角度分解光電子分光測定の結果(図 1)においては、3 次元的な CDW 形成を示唆するフェルミ面が観測される。このことは、低次元強相関電子系化合物における機能解明において、放射光物性研究が重要であることを示している。

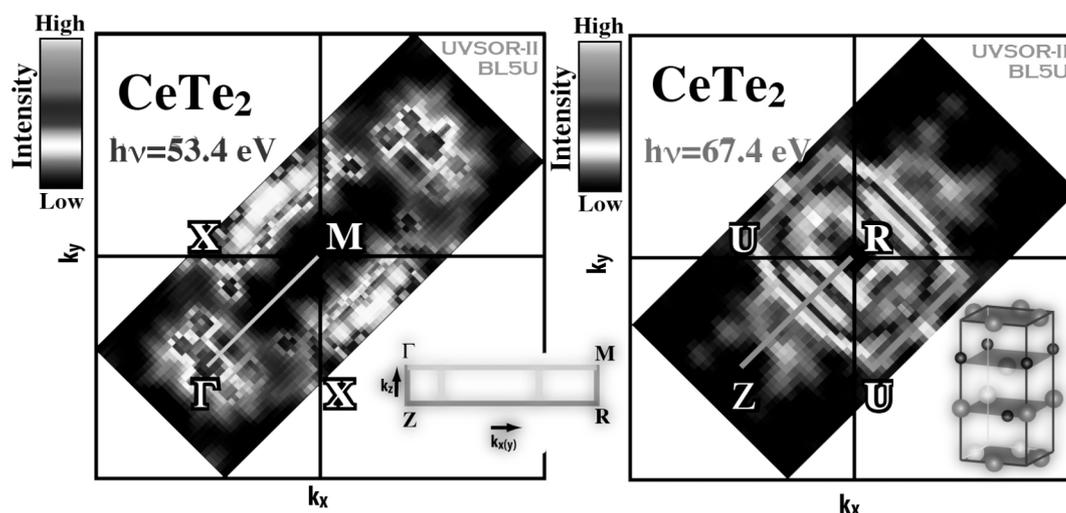


図 1 3 次元角度分解光電子分光により決定した擬二次元室温 CDW 化合物 CeTe_2 の Γ XM(左図)および ZUR 面(右図)におけるフェルミ面。 Γ M ハイシムメトリ一線上の M 点ホール面が消えていることがわかる。(挿入図) CeTe_2 の Brillouin Zone および結晶構造。

文献

[1] J.H. Shim *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 156406.

[2] K.Y. Shin *et al.*, Phys. Rev. B **72** (2005) 085132.

ペロブスカイト型酸化物の角度分解光電子分光

和達大樹⁽¹⁾, 藤森淳⁽²⁾, 組頭広志⁽³⁾, 尾嶋正治⁽³⁾

⁽¹⁾東京大学大学院理学系研究科

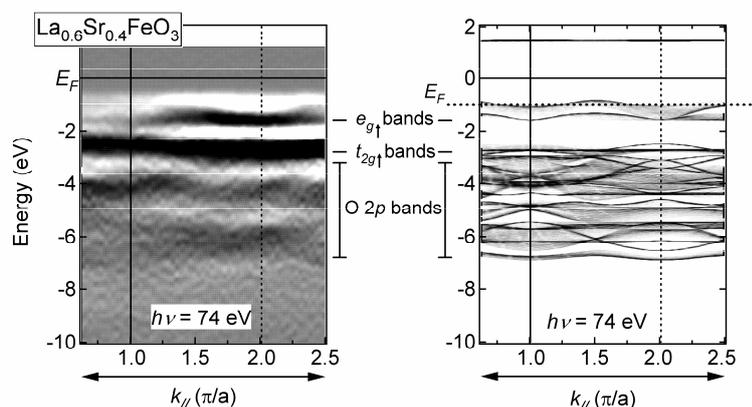
⁽²⁾東京大学大学院新領域創成科学研究科

⁽³⁾東京大学大学院工学系研究科

e-mail: wadati@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

3次元ペロブスカイト型の結晶構造を持つ遷移金属酸化物(ABO_3)は、金属絶縁体転移、電荷整列、巨大磁気抵抗などの興味深い性質を示すため、多くの興味を集めてきた。しかし、これらの物質はへき開面を持たないため、これまで角度分解光電子分光(ARPES)測定は行われたことがなかった。最近、レーザーMBE法で作製したこれらの物質の単結晶薄膜に対し、*in situ*でARPES測定が可能となり、バンド構造の研究が報告されるようになった[1, 2, 3]。

ARPESスペクトルは、タイトバインディング(TB)バンド計算により定量的な解析が可能である。TB計算はその物質の磁性を仮定して行うことができ、例えば $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ に対してはG型反強磁性を仮定する(図1 [1])。TB計算によりバンド分散、特に e_g バンドの折り返しなどがよく再現されているが、この物質がホールをドープしても絶縁体であることを反映して、フェルミ準位の位置は再現されていない。



当日は、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [2]、 $SrTiO_3$ 、 $SrVO_3$ などの結果も含め、これらの遷移金属酸化物のARPESとそのTBバンド計算による解析[3]について系統的に議論する。

図1 $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$ のARPESスペクトル(左)とTBバンド計算(右)の比較[1] (黒い部分がバンド分散を示す。)

謝辞

本研究は、近松彰、摩庭篤、大久保勇男、滝沢優、前川考志、吉田鉄平、溝川貴司、Mikk Lippmaa、川崎雅司、鯉沼秀臣の各氏との共同研究である。

文献

[1] H. Wadati *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 115114 (2006). [2] A. Chikamatsu *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 195105 (2006). [3] H. Wadati *et al.*, Phase Transitions **79**, 617 (2006).

ボロンドープダイヤモンド中ボロンサイトの立体原子顕微鏡

加藤有香子⁽¹⁾, 松井文彦^(1,2), 松下智裕⁽²⁾, 築野孝⁽³⁾, 大門寛^(1,2)

⁽¹⁾奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科

⁽²⁾JASRI, ⁽³⁾住友電工

e-mail: k-yukako@ms.naist.jp, daimon@ms.naist.jp

ボロンドープダイヤモンド(B-Diamond)は、ボロン濃度が高濃度(数%)の場合に超伝導体になるが、その状態でのボロンの役割は解明されていない。B-Diamond の T_c はボロン濃度と正比例関係にあるが、同じボロン濃度でも、(111)成長をした B-Diamond の T_c のほうが(001)成長をした B-Diamond の T_c よりも高いことが未解明の問題である。この結果は、超伝導特性に寄与するのがボロン密度だけでなく、ボロンの化学的状態、B-Diamond の三次元構造も寄与していることを示している。

Display-type analyzer(DIANA)で得られる二次元光電子パターンは、高感度で、元素選択性があり、円偏光と組み合わせて三次元原子配列を立体原子写真の手法で解析する事ができる。この手法は、不純物の局所的なドーパントサイトの解析に適している。

我々は、ボロン濃度 3% の B-Diamond を用い、SPring-8 の BL25SU 円偏光軟X線ビームラインで、DIANA によるボロンの周りの三次元原子配列の解析を行った。その結果、(111)成長面においては(001)成長面よりもボロンが優先的に A-site にドーパされる事が明らかになった。福山[1]や太田[2]らは、計算から、置換型ボロンが周期的にドーパされれば T_c が上昇することを示し、梅沢らは、(111)成長時にボロンをドーパ

するほうが良いとする実験結果を示した。これらは、本研究で明らかにしてきた(111)成長試料におけるドーパントサイトの不均一性が、超伝導の発現機構要因のひとつであることを示唆するものである。

1. Fukuyama, H., J. Supercond. Novel Magn., to appear (2006)
2. Ohta, Y., Shirakawa, T., Horiuchi, S., Fukuyama, H., M2S-HTSC, Dresden, Proceedings, (2006)
3. Umezawa, H., et al., cond-mat/0503303

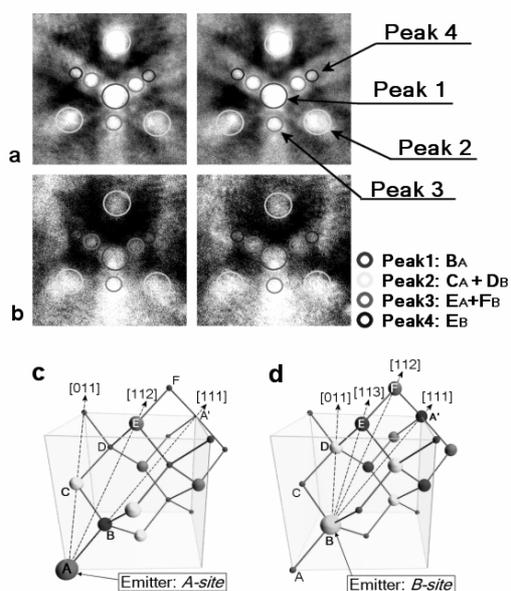


図1 B-Diamond (111)の立体原子写真 [(a)C1s, (b)B1s], ダイヤモンド構造中の非等価な原子 [(c)A-site, (d)B-site]

高分解能硬 X 線光電子分光

高田恭孝

(独)理化学研究所・播磨研究所・放射光科学総合研究センター

e-mail: takatay@spring8.or.jp

我々は SPring-8 の高輝度放射光を利用して、高分解能硬 X 線光電子分光(HX-PES)の開発を行ってきた[1]。硬 X 線励起によって光電子のプローブ深さが大きくなり、表面状態に影響されことなくバルクの電子状態を検出することができ、また埋もれた界面の電子状態の研究も可能になることが特徴である。本発表では、X 線アンジュレータライン BL29XU (理研・石川 X 線干渉光学研究室) で実現している高エネルギー分解能 (55meV@8keV) および高スループットなどの性能・特徴を典型的なスペクトルによって示す。また、HX-PES の特徴を生かした研究結果についても紹介する。一例として、図 1 にグラファイトの C 1s 内殻光電子スペクトルの励起エネルギー依存性を示した[2]。励起エネルギーの増大に伴い、光電子の運動エネルギーの損失が生じたために、結合エネルギーが高エネルギー側にシフトし、かつブロードになっていることがわかる。観測された現象は、萱沼 (阪府大) らによる光電子の反跳効果についての理論によって説明できる。軽元素から高エネルギー光電子が放出される場合、光電子の運動量が原子の運動量に対して無視できなくなり、光電子の運動量が一部原子に与えられ、フォノンによって吸収される。このモデルに基づく萱沼らの理論計算は実験結果を非常に良く再現している[2]。他の軽元素を含んだ物質についての結果も含めて、光電子の反跳効果について議論する。

文献

[1] Y. Takata *et al.*, Nucl. Instrum. Methods. A **547**, (2005) 50.

[2] Y. Takata *et al.*, submitted to Phys. Rev. Lett.

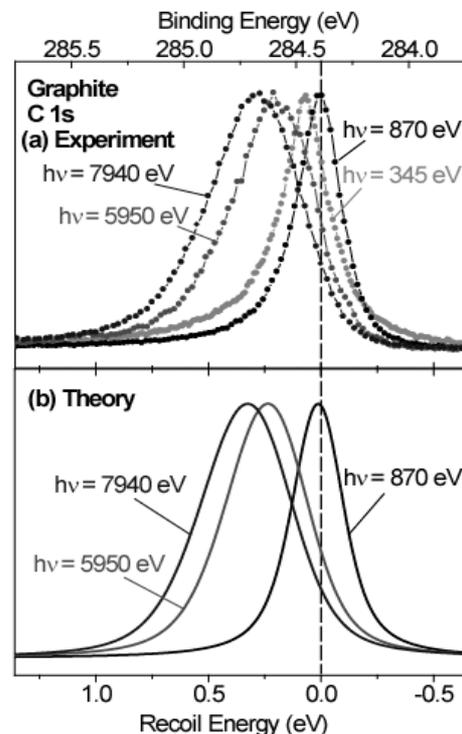


図1 グラファイトの C 1s 光電子スペクトルの励起エネルギー依存性。

バルク敏感光電子分光

関山明⁽¹⁾, 矢野正雄⁽¹⁾, 藤原秀紀⁽¹⁾, 今田真⁽¹⁾, 室隆桂之⁽²⁾, 大貫惇睦⁽³⁾, 菅滋正⁽¹⁾,

⁽¹⁾大阪大学大学院基礎工学研究科

⁽²⁾高輝度光科学研究センター

⁽³⁾大阪大学大学院理学研究科

e-mail: sekiyama@mp.es.osaka-u.ac.jp

観測する光電子の運動エネルギーが大きくなるのに従い、光電子の平均自由行程 λ は長くなるため高エネルギー励起による光電子分光は測定固体試料のバルク電子状態を強く反映するという利点は知られている。 $h\nu \sim 400-1000 \text{ eV}$ 以上では多くの場合 $\lambda \sim 10-20 \text{ \AA}$ となるため、表面第一層よりも下でサブ表面層が形成されなければバルク電子状態を強く反映した価電子帯光電子スペクトルが得られる。同時に角度分解光電子分光が可能なへき開表面が得られる場合、 λ が長いという事は面直方向の運動量 k_z 分解能 (λ^{-1} 程度) が良くなるという事を意味する。故に軟 X 線領域で $h\nu$ 依存角度分解光電子分光を行うとバルク感性に加えて、従来の低エネルギー励起角度分解光電子分光よりもよく k_z 分解されたスペクトルが得られる事が期待できる。よって軟 X 線 $h\nu$ 依存角度分解光電子分光は面内のみならず面直方向のバンド/準粒子分散をトレースし、3次元的にフェルミ面を観測でき、新たな3次元フェルミオロジーの手法となりうる。

希土類金属間化合物 CeRu_2Ge_2 は常圧下約 8 K で強磁性転移を示し、強磁性相のフェルミ面は量子振動測定によって明らかになっていたが、8 K 以上の常磁性相では量子振動測定が困難な為フェルミ面形状は明らかではなかった。我々は SPring-8 BL25SU において、この物質の常磁性相 20 K におけるフェルミ面を知るべく軟 X 線 $h\nu$ 依存角度分解光電子分光を 700-860 eV の励起光で行った。強磁性相のフェルミ面は LaRu_2Ge_2 のバンド計算で得られるものでよく再現されていたが、我々が常磁性相の測定から得られた結果は、おおまかには似ているところが多い一方で小さいフェルミ面が1個消失し、他のフェルミ面形状が質的に変化している等定性的に異なる事が判明した。このように軟 X 線角度分解光電子分光は3次元フェルミオロジー手法として、従来の方法と相補的で今後大きな発展が期待できる。

文献

[1] M. Yano, A. Sekiyama *et al.*, Phys. Rev. Lett. 印刷中(2007) 1月16日 OL 掲載予定?

強相関酸化物超構造の *in situ* 光電子分光・硬 X 線光電子分光

堀場弘司, 組頭広志, 尾嶋正治
東京大学大学院工学系研究科
e-mail: horiba@sr.t.u-tokyo.ac.jp

強相関酸化物の薄膜は、組成や構造を人工的に制御することで発現する新規物理現象や、新しい電子デバイスへの応用など、幅広い分野で注目を集めている。その多様な物性の起源を解明し、自在な設計・制御を可能にするためには、電子状態の精確な理解が必要不可欠である。

光電子分光法は物質の電子状態を探る非常に強力な手法であるが、試料の表面状態に非常に敏感であるという原理的な弱点がある。そのため、表面清浄化処理の困難な酸化物薄膜試料に関しては、これまで光電子分光による電子状態の観察は敬遠されがちであった。

この問題を克服するためには2方向のアプローチがある。一つは試料表面を汚さないように、作製した薄膜を *in situ* で光電子分光測定することであり [1], もう一つは表面汚染の影響を無視出来るように、検出深さの大きな硬 X 線励起の光電子分光を行うことである [2]。 *in situ* 光電子分光は試料の準備に多大な労力を払う一方で、共鳴励起や角度分解といった様々な手法を適用することが可能となるため、多角的な情報が得られる。また硬 X 線光電子分光はどのような状態の試料でも簡便に測定することが出来、さらに試料中深くに埋もれた界面等の情報も検出することが出来る等の利点があり、両者は相補的な情報を与える。

現在我々は、この双方向のアプローチから、強相関酸化物薄膜・超構造の電子状態を明らかにするための研究を進めている。KEK-PF にレーザー-MBE 装置を設置し、そこで作製した酸化物薄膜の *in situ* 光電子分光測定を行う一方で、表面汚染を気にしない硬 X 線光電子分光の測定は、作製した試料を SPring-8 に持ち込んで行っている。本講演では主に Mn 系ペロブスカイト酸化物薄膜に関して、*in situ* 光電子分光や硬 X 線光電子分光によって得られた結果について紹介する。

文献

- [1] K. Horiba *et al.*, Phys. Rev. B, **71** (2005) 155420.
- [2] 堀場弘司, 固体物理, **41** (2006) 655.

酸素分子線により誘起される Si および金属表面の酸化過程

寺岡有殿

(独)日本原子力研究開発機構 放射光科学研究ユニット

e-mail: yteraoka@spring8.or.jp

運動エネルギーに依存した初期吸着確率は King & Wells の方法によって H₂ や炭化水素と Cu などの重金属との表面反応系で報告されてきた。実際に表面が化学変化する場合には、その変化を知ることが化学反応ダイナミクスを理解する上で必須であるにも関わらず、分子線散乱実験に表面分析を適用した研究は珍しい。表面の化学変化を知るには光電子分光法が有効である。特にアンジュレータービームラインでは秒単位の高速測定も可能になってきている。

SPring-8 の原子力機構専用ビームライン BL23SU では、リアルタイム光電子分光観察を意図して表面化学実験ステーションが建設され、2000 年から運用されている。2005 年秋には前置集光ミラーを導入したことで信号強度が約 16 倍に改善された。これによって精度が大幅に向上した。この実験ステーションでは超音速分子線、高輝度高分解能軟 X 線放射光 (340-2000eV、 $E/E > 10000$)、差動排気質量分析器を用いて超音速分子線で誘起される表面反応における脱離分子と表面 XPS の同時リアルタイム計測が可能である。これまでに我々の独自研究のほか、ナノテク支援研究、共同研究が行なわれてきた。講演では以下に示した主な酸化反応系について紹介する。

- (1) O₂/Si 系 : 水吸着 Si(001)表面における O₂ 解離吸着過程のポテンシャルエネルギー障壁の検証、SiO 脱離と酸化膜形成の共存機構、Si(111)表面酸化の絶対初期吸着確率の運動エネルギー依存性と分子状吸着の機構[1]
- (2) O₂/Cu 系 : 分子衝突による吸着酸素原子のもぐりこみによる Cu₂O 極薄層の室温形成[2]
- (3) O₂/Ti 系 : O1s ピークの成分分離による各成分毎の経時変化[3]
- (4) O₂/Ru 系 : 入射 O₂ 分子の振動励起によって誘起される解離吸着[4]

[1] 吉越章隆、成廣英介、盛谷浩右、寺岡有殿、表面科学、**27** (2006) 449.

[2] M. Okada, K. Moritani, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, H. Nakanishi, W. A. Dino, H. Kasai, T. Kasai, Chem. Phys., **301** (2004) 315.

[3] 高桑雄二、小川修一、石塚眞治、吉越章隆、寺岡有殿、触媒、**47** (2005) 352.

[4] S. Takahashi, Y. Fujimoto, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, T. Aruga, Chem Phys. Lett., **433** (2006) 58.

二原子分子の吸着・反応過程；Si(111)表面の初期酸化過程

坂本一之

千葉大学大学院自然科学研究科

e-mail: kazuyuki_sakamoto@faculty.chiba-u.jp

酸素吸着は表面上での2原子分子の吸着・反応過程を研究する典型的な系であるとともに、不均一系触媒作用やデバイステクノロジーなど応用面からも興味もたれる研究対象である。Si(111)-(7×7)表面に関しては、分子状化学吸着種が清浄表面上では安定に存在せず、酸素原子との共吸着によってのみ安定化することが報告されている[1]。これは酸化の進行状況によってポテンシャル曲面が変化することを意味しているが、Si(111)表面上でのポテンシャル曲面の変化に関する系統的な研究はない。そこで酸化の進行に依存した酸素分子の吸着・反応過程を理解するため、時間分解光電子分光を用いて暴露量や暴露後の時間に依存したSi(111)表面上の化学吸着種[1]と物理吸着種[2]の構造変化を調べた。45Kに冷却したSi(111)-(7×7)表面に酸素を暴露し、内殻準位光電子分光を用いてO 1s内殻準位を測定した結果を図1に示す。Binding energy 537.6 eVと538.8 eVに観測されるピークが物理吸着酸素由来のO 1s内殻準位であり、他のピークは化学吸着種に由来する。暴露量に依存したO 1s内殻準位スペクトルの変化を「その場」観測したところ、ダングリングボンドが飽和した後に物理吸着種の吸着量が飛躍的に増加することがわかった。これはアトムのon-topサイトに化学吸着した酸素がポテンシャル曲面を変化させた結果、物理吸着種が安定に存在し得たことを意味している。本講演では、O 1s内殻準位スペクトルの時間変化よりもとめた物理吸着の反応過程と化学吸着酸素の吸着・反応過程に関する詳細な議論も行う。

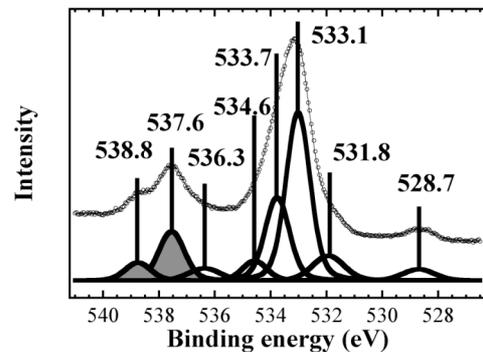


図 試料温度45 Kにおいて酸素を10 L暴露した後45分後に測定したスペクトル

文献

[1] See for example, K. Sakamoto *et al.*, PRB **65**, 201309(R) (2002).

[2] K. Sakamoto *et al.*, PRB **72**, 075346 (2005).

酸化物表面上の金属クラスターの電子状態

小澤健一

東京工業大学大学院理工学研究科

e-mail: ozawa.k.ab@m.titech.ac.jp

酸化物担持金属触媒は、実験室から工場規模の実用プラントにいたる様々なレベルで不均一触媒として用いられている。担持金属触媒が示す活性の起源を原子レベルで探る研究は、1980年代後半に Haruta 等によって数ナノメートルの Au クラスターが特異な触媒活性を示すことが明らかにされてから [1] 特に盛んになっている。金属クラスターの触媒活性の起源としては、(1) 金属-酸化物の界面に特異な活性サイトが形成されるため(界面効果)、(2) 担体である酸化物が触媒反応に重要な役割を果たす(担体効果)、(3) バルクとは異なるクラスター特有の電子構造による (クラスター効果)、などが提案されている。Goodman 等は、Au クラスターが金属から半導体に転移しようとする特異な電子状態にあるときに CO 酸化反応に対する活性が最も高くなることを報告しているが [2]、これはクラスター効果の典型的な例といえる。

ZnO 担持貴金属触媒は、メタノール合成や水性ガスシフト反応、メタノール蒸気改質反応の実用触媒として用いられている。これらの反応では貴金属クラスターが触媒機能を担うことが明らかにされている [3]。しかしどのようなサイズのクラスターが特に活性であるのか、クラスターの電子状態はクラスターサイズにどのように依存するのか、といった基本情報が欠如している。私たちはクラスターの電子状態に着目し、貴金属(Ag,Cu)/ZnO(1010)をモデル吸着系として取り上げ、サイズに依存したクラスターの価電子バンド構造を角度分解光電子分光法を用いて明らかにする研究を行った。その結果、Ag と Cu の双方ともクラスターサイズが小さい時には半導体的な電子構造を持ち、クラスターの成長に伴い金属に転移することが明らかになった。さらに金属に転移した後も直ちにバルク金属と同じ電子状態になるわけではなく、価電子密度が低いためにバルク金属より小さな遮蔽効果しか発現しないことを明らかにした。価電子バンドのエネルギー分散の解析からは、クラスターの原子配列は基質表面の原子構造を反映していることも明らかになった。このようなバルク金属とは異なる原子構造や電子構造は、クラスター特有の触媒活性に寄与するものと考えられる。

[1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, Chem. Lett., **16** (1987) 405.

[2] M. Valden, X. Lai and D.W. Goodman, Science, **281** (1998) 1647.

[3] K.C. Waugh, Catal. Today, **15** (1992) 51.

ポスター発表要旨

Quantum well states of Ag films grown on Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au surface at room temperature

K. He⁽¹⁾, I. Matsuda⁽¹⁾, T. Hirahara⁽¹⁾, and S. Hasegawa⁽¹⁾

⁽¹⁾Department of Physics, University of Tokyo

e-mail: he@surface.phys.s.u-tokyo.ac.jp

Electrons in thin films can be confined by the substrate and vacuum potentials to form discrete states, known as quantum well states (QWS), which can substantially influence the properties of the films. QWS have been reported in Ag films fabricated by low-temperature growth on various substrates [1, 2]. In this work, we obtain high quality Ag films at room temperature by depositing Ag on Au-Si- $\sqrt{3}$ surface [3], and study their electronic structures with angular-resolved photoemission (ARPES). The films show distinct QWS and have much higher thermal stability than Ag films on other substrates. The phase shift at interface derived from ARPES data is found to increase with the binding energy, which is opposite to the cases of Ag films on other substrates. The in-plane dispersion is much smaller (Fig. 1.) than previous ARPES experiments on Ag films, while similar with the theoretic results. The reasons for the differences are discussed.

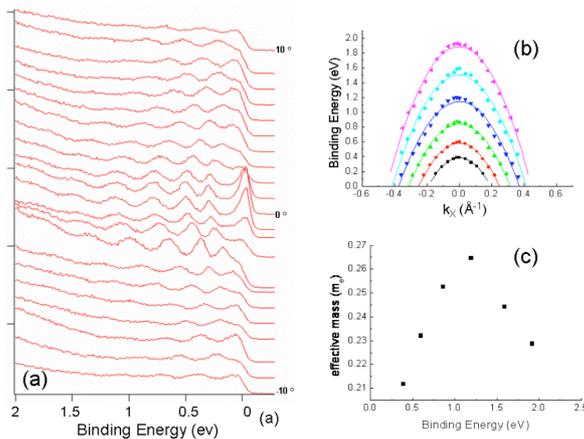


Fig. 1. (a) ARPES of Ag film. (b) Parabolic fits (solid lines) of the QWS dispersions (dotted lines). (c) The relation of in-plane effective mass and binding energy.

文献

- [1] I. Matsuda et al., Phys. Rev. B 65, 085327 (2002); *ibid.* **63**,125325 (2001).
- [2] N. Nagamura et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 256801 (2006).
- [3] A. Ichimiya et al., Thin Solid Films **281-282**, 36 (1996).

ペンタセン超薄膜の電子構造

角田治哉⁽¹⁾, 平原徹⁽²⁾, 松田巖⁽²⁾, 長尾忠昭⁽³⁾, 長谷川修司⁽²⁾, 上野信雄⁽¹⁾, 坂本一之⁽¹⁾

⁽¹⁾千葉大学大学院自然科学研究科

⁽²⁾東京大学大学院理学系研究科

⁽³⁾物質・材料研究機構

e-mail: h.kakuta@graduate.chiba-u.jp

高い電荷移動度を有するペンタセン(Pn)を用いた有機薄膜トランジスタの開発・性能向上には、薄膜内での電荷移動のメカニズムに密接に関連する Pn の電子構造の理解が不可欠である。Pn の電子構造は理論計算によって最高占有分子軌道(HOMO)由来のバンドの分散が大きな異方性を持つことが報告されているが[1]、高品質の Pn 薄膜の作成が困難であることから実験的にこれを観測した例はない。

近年、Bi(001)表面上に Pn 分子を蒸着することにより、分子の長軸を基板に対してほぼ垂直に向け、固体 Pn と同じ構造を有する Pn 薄膜が作成可能であることが報告された[2,3]。そこで我々は、Bi(001)表面上に Pn 1 分子層の超薄膜を作成し、角度分解光電子分光(ARPES)を用いて異なる 3 つの対称軸(Γ -Y、 Γ -X、 Γ -M)に沿って電子構造を測定した。図 1 は Γ -Y 方向の ARPES スペクトルである。 $E_B=0\sim 0.9$ eV の構造は基板の Bi 由来のものであり、 $E_B=1.0\sim 1.5$ eV の構造は Pn の HOMO に由来する。光電子放出角(θ_e)に依存した HOMO 領域のピークと肩構造のエネルギー位置を図 1 中に太線で示した。HOMO 領域に 2 つのバンドが存在するのは単位格子内に 2 つの Pn 分子が存在するためである。2 つのバンドのうち、低 E_B 側のバンドはほとんど分散しないが、高 E_B 側のバンドは 210 ± 40 meV の分散を有する。

本講演では他の 2 方向の測定結果も示し、理論計算による電子構造と比較するとともに、実験結果より見積もられる hole の移動度について報告する。

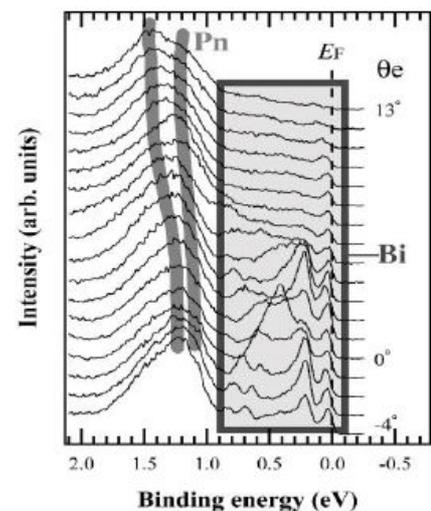


図 1. Γ -Y 方向の ARPES スペクトル

参考文献

- [1] M. L. Tiago *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 115212 (2003).
- [2] J. T. Sadowski *et al.*, Appl. Phys. Lett. **86**, 073109 (2005).
- [3] G. E. Thayer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 256106 (2005).

熱拡散 Mn/GaAs(001)界面の光電子分光

宋敬錫⁽¹⁾、長船義敬⁽¹⁾、小林正起⁽¹⁾、石田行章⁽¹⁾、
黄鐘日⁽²⁾、江端一晃⁽²⁾、大木康弘⁽²⁾、藤森淳⁽²⁾、
岡林潤⁽³⁾、金井謙⁽³⁾、久保光太郎⁽³⁾、高橋晴彦⁽³⁾、尾嶋正治⁽³⁾

⁽¹⁾東大理

⁽²⁾東大新領域

⁽³⁾東大工

E-mail g-s-song@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

近年、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ に代表される III-V 族希薄磁性半導体がスピントロニクスデバイス材料の有力な候補として盛んに研究されている。 GaAs 中への Mn ドーピングは一般的に MBE 法を用いて行われているが、 GaAs に Mn を熱拡散させる研究も過去に報告されている。[1]

我々は GaAs に Mn を熱拡散させた試料に対して、光電子分光測定と Ar イオンスパッタリングを交互に用いて深さ方向分析を行い、過去に報告された MBE 法で作製された $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の光電子スペクトル[2]と比較した。我々は三つの試料で実験を行った。一つは $n^+\text{-GaAs}$ 基板上に MBE で成長させた $\text{GaAs}(001)$ バッファー上に Mn を 2nm 蒸着し、 600°C で 10 分加熱しヒ素キャップしたもの (Sample 1)、残りの二つは半絶縁 $\text{GaAs}(001)$ 基板に Mn を 2nm 蒸着し、それぞれ 600°C (Sample 2)、 400°C (Sample 3) で 10 分加熱したものを用いた。我々は Sample 1 の試料深部において、MBE 法で作製された $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の $\text{Mn}2p$ スペクトル、 $\text{Mn}3p\text{-}3d$ 共鳴スペクトルと形状のよく似たスペクトルを得た。微弱ながら SQUID 測定からヒステリシスも観測した。Sample 2, 3 でも Mn は GaAs 中に拡散していたが、 $\text{Mn}2p$ 、 $\text{Mn}3p\text{-}3d$ 共鳴スペクトルは Mn がイオンのではなく金属的であることを示していた。Sample 2, 3 については有意な強磁性は確認できなかった。

我々はこの三つの試料で現れた違いの原因について議論する。

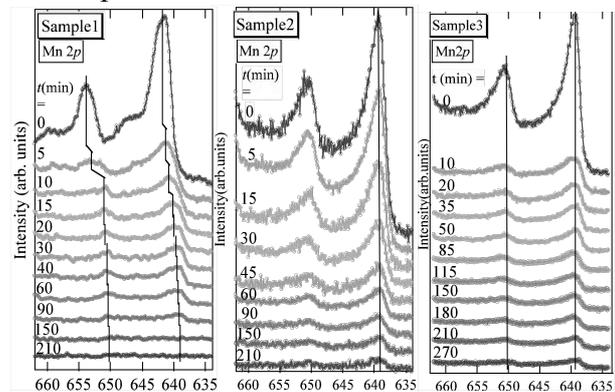


図 1: $\text{Mn}2p$ 内殻スペクトルの深さ方向の変化。
 t (min) はスパッタリング時間。(左) Sample 1 :
 600°C で 10 分加熱し、ヒ素キャップしたもの。
(中央) Sample 2 : 600°C で 10 分加熱したもの。
(右) Sample 3 : 400°C で 10 分加熱したもの。

References

[1] J.L. Hilton *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **23**, 1752 (2005)

[2] J. Okabayashi *et al.*, Phys. Rev. B **59**, R2486 (1999)

NbドーピングしたSrTiO₃の角度分解光電子分光

前川考志⁽¹⁾、滝沢優⁽¹⁾、和達大樹⁽¹⁾、吉田鉄平⁽²⁾、藤森淳⁽²⁾、
組頭広志⁽³⁾、尾嶋正治⁽³⁾、
(1)東京大学理学系研究科
(2)東京大学新領域創成科学研究科
(3)東京大学工学系研究科

SrTiO₃ (STO) は室温で3.2 eVのバンドギャップを持つバンド絶縁体で、TiをNbで置換したり、酸素欠損を導入することで、n型の半導体の電気伝導性を示す物質として知られている。この電子構造については光電子分光 (PES) によって古くから研究されてきており、角度分解光電子分光 (ARPES) の結果も報告されているが [1,2]、今回我々は、NbドーピングしたSrTiO₃基板を用いて、放射光による詳細なARPES測定を行い、ドーピングによって生じたフェルミ準位付近の状態も含めてバンド分散を調べた。

この結果、4 eV-8 eVにおいてO 2pの明瞭なバンド分散が観測され(図1上)、電子に占有されたTi 3dバンドの底が観測された(図1下)。

我々は、得られた分散をタイトバインディング計算と比較し、電子構造について議論した。

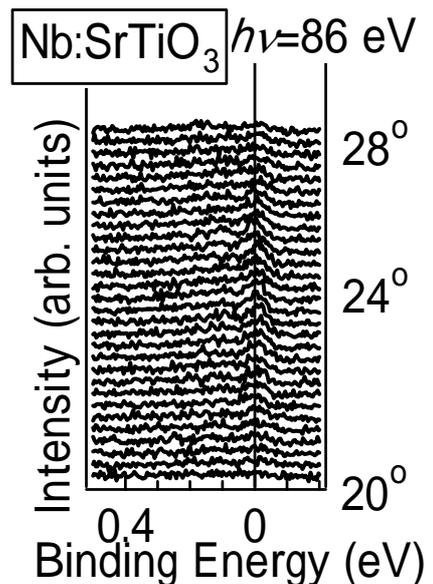
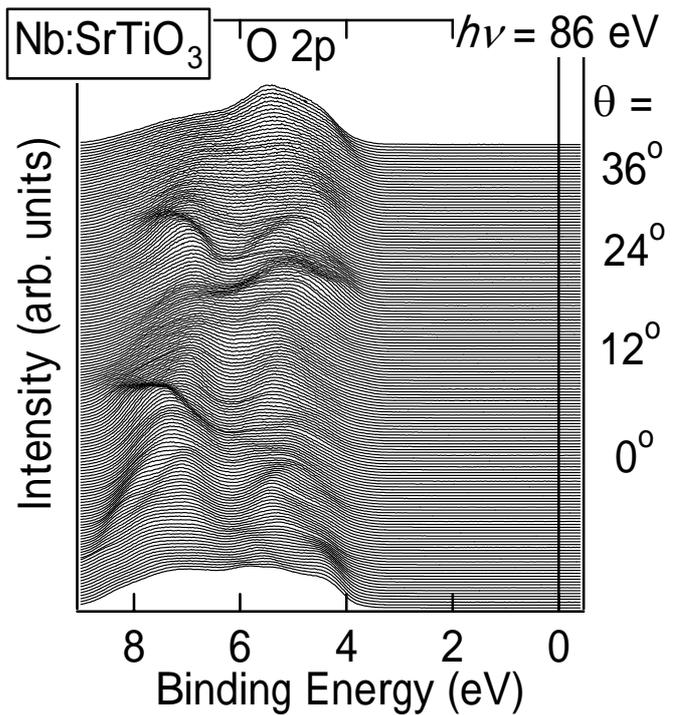


図1 Nb:SrTiO₃の Γ -X方向におけるO 2pバンド(上)およびフェルミ準位近傍(下)のARPESスペクトル

[文献] 1. Y. Haruyama *et al.*, PRB **53** 8032 (1996).
2. Y. Aiura *et al.*, Surf. Sci. **515** 61 (2002)

SrVO₃ 薄膜の角度分解光電子分光

滝沢優⁽¹⁾, 簗原誠人⁽²⁾, 組頭広志⁽³⁾, 豊田大介⁽³⁾, 前川考志⁽¹⁾,
和達大樹⁽¹⁾, 吉田鉄平⁽⁴⁾, 藤森淳^(1, 4), 尾嶋正治^(2, 3),
Mikk Lippmaa⁽⁵⁾, 川崎雅司⁽⁶⁾, 鯉沼秀臣⁽⁴⁾

(1) 東京大学理学部

(2) 東京大学総合文化

(3) 東京大学工学部

(4) 東京大学新領域

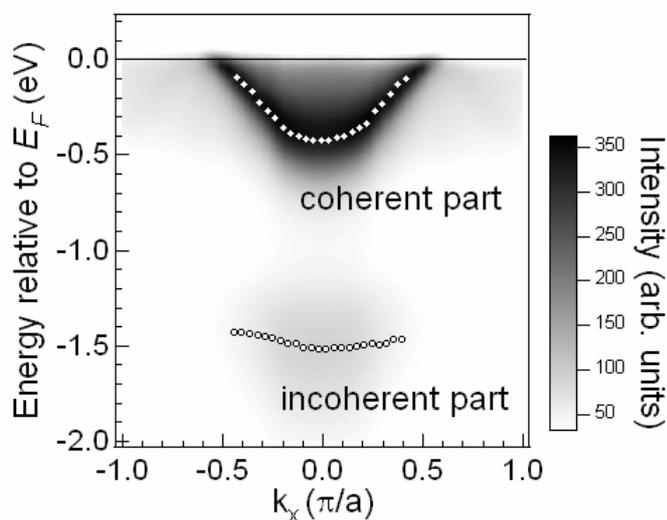
(5) 東京大学物性研

(6) 東北大学金研

e-mail: takizawa@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

Ca_{1-x}Sr_xVO₃ は、典型的なバンド幅制御モット・ハバード系と考えられており、光電子分光による研究が盛んに行われてきた。しかしながら、3次元物質の実験的な困難さのため、これまでの多くの実験は角度積分型光電子分光であり、**k** 空間で積分した状態密度についての情報しか得られなかった。最近、吉田らはバルク SrVO₃ をへき開し、角度分解光電子分光を行い、**V 3d** バンドの分散を観測することに成功した [1]。

今回、我々は PLD 法でよく定義された表面をもつ SrVO₃ 薄膜を作製することに成功し、角度分解光電子分光を行った。-8 eV から -3 eV に位置する **O 2p** バンドとフェルミ準位から約 1 eV 以内の **V 3d** バンドに明瞭な分散を観測することができた(下図)。LDA 計算と比較し、有効質量は約 2 倍と見積もられた。この値は以前の結果と矛盾しないものであった [1]。また、インコヒーレント部分にも分散があること、質量の



繰り込みが約 0.1 eV を境に異なること、円柱状のフェルミ面にうねりがあることなどを見出した。

[1] T. Yoshida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 146404 (2005).

図: SrVO₃ 薄膜の角度分解光電子分光スペクトル。Γ-X 方向におけるフェルミ準位近傍の強度分布。白丸はピーク位置を表す。

電子ドーピング系高温超伝導体の角度分解光電子スペクトルの ランタノイド置換による系統的变化

池田正樹⁽¹⁾, 吉田鉄平⁽¹⁾, 橋本信⁽²⁾, 工藤諭⁽¹⁾, 藤森淳⁽¹⁾,
久保田正人⁽³⁾, 小野寛太⁽³⁾, 宇野沢圭一⁽¹⁾, 笹川崇男⁽¹⁾, 高木英典⁽¹⁾

⁽¹⁾東京大学新領域創成科学研究科

⁽²⁾東京大学理学系研究科

⁽³⁾高エネルギー加速器研究機構

e-mail: m_ikeda@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

電子ドーピング系高温超伝導体 $Ln_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$) は、 Ln の原子番号が大きくなるにつれて超伝導転移温度が系統的に低くなり [1, 2]、 $x-T$ 相図における反強磁性相は大きく張り出してくる [3]。このように T_c および相図が系統的に変化する理由を明らかにするために、 Ln に依存する電子構造の変化を調べることは重要である。

そこで今回我々は、同じ条件でアニールを行った $Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (SCCO) 及び $Eu_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (ECCO) の角度分解光電子分光 (ARPES) を行い、それぞれの電子構造の比較を行った。実験は KEK-PF の BL-28 で行い、励起光を $h\nu = 55$ eV とし、電子アナライザー SES-2002 を用いた。図 1 に SCCO と ECCO のノードにおける EDC を示す。反強磁性の効果により観測できるギャップの大きさ (leading edge のシフト) は、SCCO よりも ECCO の方が大きいことがわかる。またこの様子は、タイトバインディングフィットからも定量的に確かめることができた。したがって、 Ln の原子番号の増加と共に反強磁性の効果が強くなることがわかった。当日はこれらに加えて、反強磁性の効果と T_c の関係についても議論する予定である。

文献

- [1] J.T. Markert *et al.*, Phys. Rev. Lett. **64**, 80 (1991)
- [2] M. Naito *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L485 (2000).
- [3] T. Sasagawa *et al.*, KEK-MSL Progress Report (2005).

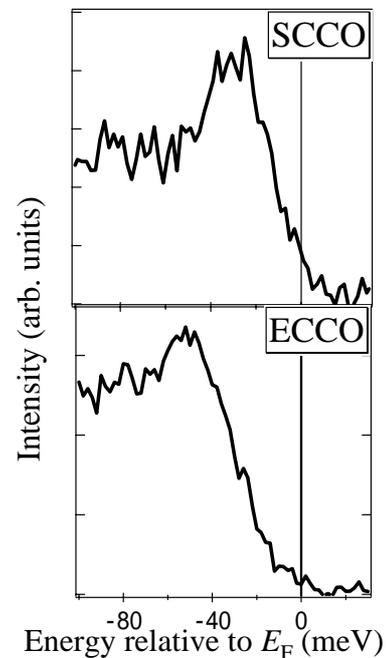


図 1. SCCO (上図) と ECCO (下図) のノードにおける EDC。

Cu(110) (2×1)0 表面上に成長した Fe の構造と磁性

柳楽未来¹⁾、沢田正博²⁾、矢治光一郎³⁾、望戸力¹⁾、上野哲郎¹⁾、
木村昭夫¹⁾、生天目博文²⁾、谷口雅樹^{1,2)}
広大院理¹⁾、広大放射光セ²⁾、東大物性研³⁾
e-mail : nagr-mirai@hiroshima-u.ac.jp

特異な磁性を示すナノ構造磁性体では、その構造と磁性が密接に関係しているため、構造と磁性の関係を調査することは非常に重要である。Cu(110)単結晶表面上にFeを蒸着すると、初期成長の段階から3次元的な島状成長する。我々は電子線回折法によりCu(110)表面上に酸素を吸着して得られた再構成表面Cu(110) (2×1)0にFeを成長させた場合、Fe/Cu(110)とは異なる成長状態を示すことを明らかにした。本研究では内殻吸収磁気円二色性(XMCD)を用いてFeの磁性の膜厚依存性を調査した。

再構成表面上にFeを成長させた結果、Feの蒸着量が0.5原子層(ML)のときに、表面上での長期構造が低速電子線回折法(LEED)によって観測された。また3MLまでFeが表面上でlayer by layer成長していることも反射型高速電子線回折(RHEED)により明らかにした(図1)。成長させたFeについて、広島大学放射光科学研究センターのBL14においてXMCD分光を行った。Feの膜厚依存性を測定した結果、室温においてFeの膜厚が1原子層以上から明確なXMCDシグナルを観測した(図2)。これは表面で酸素との結合のないFe層が成長し始めたからであると考えられる。

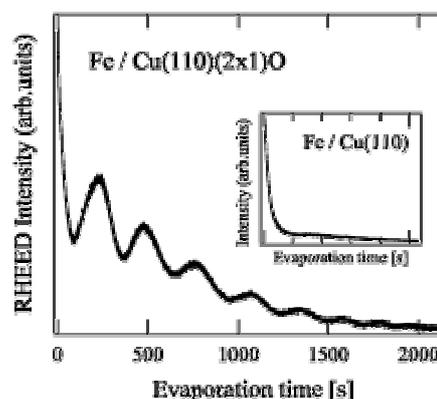


図1、Fe/Cu(110) (2×1)0におけるRHEED振動。insetはFe/Cu(110)

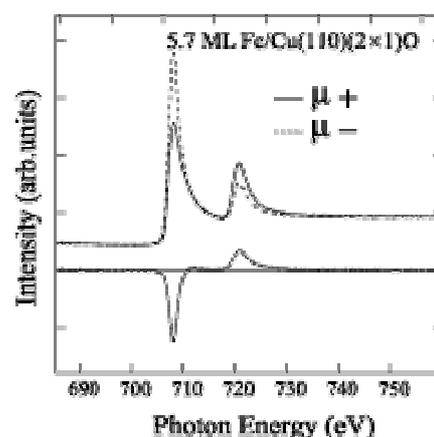


図2、Fe/Cu(110) (2×1)0のXAS及びXMCDスペクトル

Si(110)-16×2 表面初期酸化過程の放射光光電子分光

富樫秀晃⁽¹⁾, 山本喜久⁽¹⁾, 後藤成一⁽¹⁾, 高橋裕也⁽¹⁾, 中野卓哉⁽¹⁾, 加藤篤⁽¹⁾, 長谷川智⁽¹⁾
今野篤史⁽¹⁾, 末光眞希⁽¹⁾, 朝岡秀人⁽²⁾, 吉越章隆⁽²⁾, 寺岡有殿⁽²⁾, 成田克⁽³⁾

⁽¹⁾東北大学学際科学国際高等研究センター

⁽²⁾日本原子力研究開発機構

⁽³⁾九州工業大学

e-mail: togashi@suemitsu.riec.tohoku.ac.jp

Si(110)面は正孔移動度が Si(001)面と比較して 1.5~2.5 倍高く, 次世代の高速デバイスへの適用に向けて重要な表面である[1]. さらに同表面は, 非プレーナ型 3 次元構造トランジスタの活性面に用いられる面方位としても重要である. こうした重要性にも関わらず, Si(110)面を用いた CMOS プロセスの根幹とも言うべき Si(110)表面の初期酸化過程については, これまでほとんど調べられてこなかった. 本研究では Si(110)-16×2 清浄表面の酸素ガスによる初期酸化過程を, 放射光光電子分光(SR-XPS)測定によって調べた.

SR-XPS 測定は, SPring-8 の表面化学実験ステーションにて行った. 使用した基板はBドーパ型Si(110)基板で, 抵抗率は 8~12 Ωcmである. 基板はウェット処理後, 超高真空中で数回フラッシング(1000~1200°C)することにより清浄表面を得た. 酸化は, 酸素圧力 10^{-6} ~ 10^{-4} Pa, 基板温度 500~670°Cで行った. 図 1 は, 基板温度 540°C, 酸素圧力 1.1×10^{-5} Paを用いた酸化時の O 1s スペクトル積分強度の uptake 曲線である[2]. 同様の酸化条件における Si(001)面の酸素 uptake 曲線(同図細線)に比べ, 有意に速い初期酸化を示す事がわかる(急速初期酸化). 急速初期酸化において, Si 2p バルク成分 (Si^{0+})のうち, Si(110)-16×2 表面の基本構成要素であるペンタゴンペア[3]に関連付けられる成分(Ref. 4 の A ピーク)が著しく減少した. このことから, Si(110)-16×2 表面で見られる急速初期酸化現象は, ペンタゴンペアが優先酸化されることで生じていると考えられる.

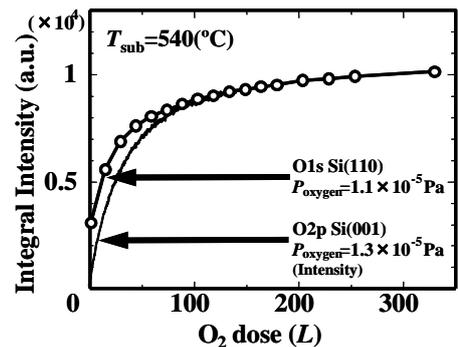


図 1 Si(110)-16×2 と Si(001)-2×1 表面の酸化 uptake の比較.

文献

- [1] T. Sato, Y. Takeishi, H. Hara and Y. Okamoto, Phys. Rev. B **4** (1971) 1950.
- [2] M. Suemitsu, A. Kato, H. Togashi, A. Konno, Y. Yamamoto, Y. Teraoka, A. Yoshigoe and Y. Narita, to be published in Jpn. J. Appl. Phys.
- [3] T. An, M. Yoshimura, I. Ono and K. Ueda, Phys. Rev. B **61** (2000) 3006.
- [4] L. Grill, A. Santoni, S. Prato, L. Petaccia and S. Modesti, Surface Science, **474** (2001) 55.

高エネルギー光電子放出における non-dipole 効果の理論的研究

鈴木理絵¹⁾, 藤川高志¹⁾, 荒井礼子¹⁾, 篠塚寛志¹⁾, László Kövér²⁾

1) 千葉大学自然科学研究科

2) Institute of Nuclear Research

e-mail: r.suzuki@graduate.chiba-u.jp

高エネルギーの光源・光電子を扱う実験の解析では、電気双極子 (E1) 近似の破れや核の recoil 効果を考慮しなければならない。本研究では電気双極子近似の破れについて、理論的な観点から取り扱う。この問題は希ガス原子について多くの研究結果が報告されていて、電気四重極子 (E2) や磁気双極子 (M1) などの non-dipole 効果を取り入れなければならないことがわかっている。この計算では電気 - 光子相互作用について多重極展開を行う際、べき級数展開法が幅広く使われている。これに対して既約テンソルを用いる方法では、より正確に多重極項を分けることができる。本研究では既約テンソル展開法を用いて電子 - 光子相互作用を計算し、べき級数展開法の精度を調べた。また、光電子角度分布から non-dipole 効果について検討した。希ガス原子の計算結果からは non-dipole 効果の重要性が得られ、また 10keV 程度までの実験であればべき級数展開法が有用であることがわかった。

さらに周囲原子による光電子の散乱効果について検討した。高エネルギーの光電子の場合、二回以上の散乱は無視できる。ここでは光電子放出における原子の振動も考慮して、一回散乱まで取り入れた高エネルギー光電子角度分布の計算を行う。計算には CO 分子が C 原子を介して固体表面に固定されたモデルを考え、再び non-dipole 効果について検討した。分子軸が表面に対して垂直な場合と 45° に傾いた場合について、 $C1s$ 光電子角度分布を計算して図 1 に示した。偏光方向と平行な垂直配置では non-dipole 効果はそれほど現れないのに対し、 45° 傾けた配置ではよく現れることがわかった。

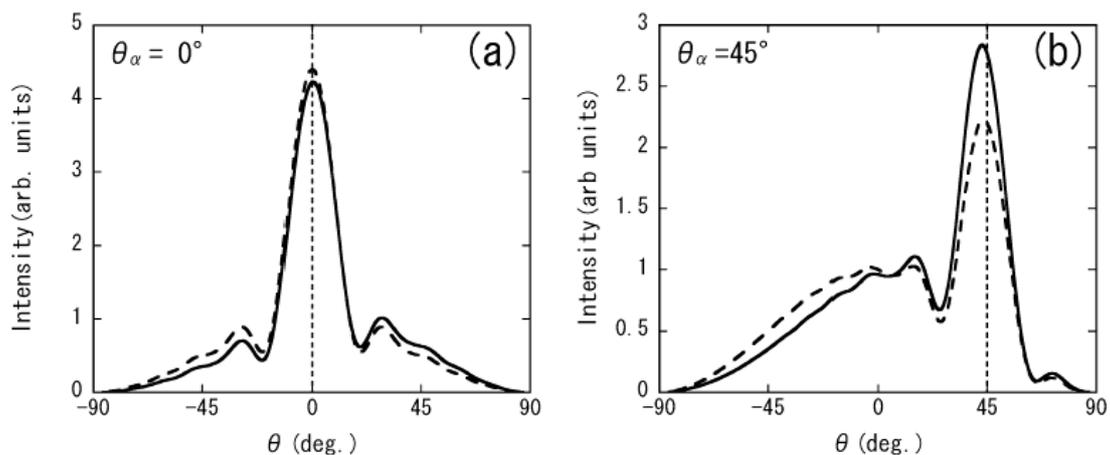


図 1: CO 分子の $C1s$ 光電子角度分布 : E1+E2(実線) と E1 近似 (破線) の比較。
(a) は固体表面と CO の分子軸を垂直に、(b) は 45° に配置したときの計算結果。

STMによる微斜面Au(788)の表面電子状態の観察 Observation of Vicinal Au(788) Surface Electronic Structure by STM

B.Usman⁽¹⁾, S.Shiraki⁽¹⁾, M.Ohara⁽²⁾, R.Arafune⁽²⁾, N.Takagi^(1,2), M.Kawai^(1,2,3)

⁽¹⁾東京大学工学部, ⁽²⁾東京大学大学院新領域創成科学研究科, ⁽³⁾理化学研究所

email : t50596@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

Vicinal Au(788) surface, consisting of uniform array of Au(111) terraces and steps, works as a model to study the electronic properties of lateral nanostructure. Angle resolved photoemission spectroscopy has shown electron confinement along the direction perpendicular to the steps with two discrete quantum levels at -0.40eV and -0.11eV [1,2]. We investigated the electron confinement by using scanning tunneling microscopy (STM) which is a powerful tool to observe the distribution of local density of state (LDOS) inside the terraces of Au (788).

The experiments were performed using UNISOKU STM system with ultrahigh vacuum (UHV) chamber (1.0×10^{-10} Torr) and liquid He (4K) cryostat. The sample was prepared by repeated cycles of Ar ion sputtering (600eV) and annealing at 500°C .

Our STS spectra showed three significant peaks at -0.45 eV and -0.15 eV below the Fermi level, and $+0.1 \sim +0.2\text{ eV}$ above the Fermi level, indicating an agreement with the previous photoemission spectra. The calculation of the band energy from the dI/dV map gives an effective mass of the electron $m^* = 0.28m_e$, similar to the previous STM measurement on Au(111) [3]. By dI/dV map we have succeeded in picturizing the local distribution of the wave function inside the terraces of Au(788), and showing in real space the electron confinement.

Reference

- [1] A. Murgaza *et al*, Phys.Rev.Lett. **87**.107601 (2001)
- [2] J.E. Ortega *et al*, Matter.Sci.Eng. **B96** (2002) 154–158
- [3] P.Avoiris, I.-W.Lyo, Science **264** (1994) 942

XPD における円偏光由来のスピンの分極の理論的研究

和田正彦、伊藤綱太、小西健久、藤川高志

千葉大学自然科学研究科

e-mail: wadadaw@graduate.chiba-u.jp

XPS における多重項分裂[1]、または円偏光入射 X 線を用いると up スピン電子と down スピン電子の強度が異なる光電子角度分布を得ることができる(スピン分極)。後者の性質を利用した XPD 円二色性の研究が近年盛んに行われている。

本研究では、光電子にスピン軌道相互作用を取り入れた際のスピン分極(Fano 効果)の計算と、XPD 円二色性による非磁性 - 磁性体の系の磁気構造解析の可能性を検討した。スピン軌道相互作用を取り入れた際の Fano 効果についての計算は、におけ + 円偏光励起によって吸収原子の s 軌道から直接放出される up 電子と down 電子の強度[2]を非磁性体の Cu と強磁性体の Gd について行った。

また XPD 円二色性での + 円偏光と - 円偏光での光電子強度の違いの要因は、偏光ベクトルの違いと、スピン分極した光電子に働く磁性体における交換ポテンシャルに分ける事ができ、後者の要因による円二色性を調べることにより、物質表面の磁気配列の解析につながると考えられる。前者の要因による円二色性は、特別な配置の系(入射 X 線、吸収原子、検出方向が作る平面に対して、散乱原子が対称に配置)に対して、(1) $\theta = 0^\circ$ での I^+ -scan、または、(2) $I^+(\theta, \phi)$ と $I^-(\theta, -\phi)$ による比較、を行うことによって抑えることができ、磁気配列の情報が direct に入った XPD 円二色性を得ることができる(図 1,2)。本研究で特別な配置での非磁性-磁性体の系の XPD 円二色性の計算を行い、磁気配列との関係を検討した結果、XPD 円二色性は非磁性-磁性体の系の磁気構造解析の有用手段であるといえる。

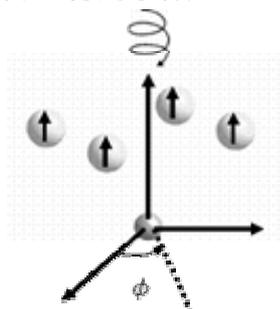


図 1 計算に用いた Cu-4Gd モデル



図 2 Cu2p3/2 励起(100eV) XPD 円二色性

$$I^+(\theta, \phi) - I^-(\theta, \phi)$$

文献

[1] K. Ito et al. e-J. Surf.Sci. Nanotech. **3** (2005) 353.

[2] T. Fujikawa, M. Yimagawa, J. Phys. Soc. Jpn **63** (1994) 4220.

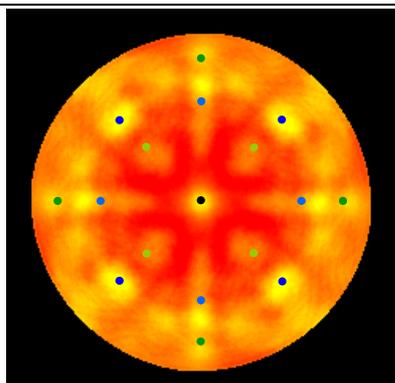
Bi2201 及び Bi2212 の円偏光励起原子立体写真

奈良先端大物質^A, CREST-JST^B, JASRI/SPring-8^C, 名大エコトピア^D
 酒井智香子^A, 松井文彦^{A,B,C}, 竹内恒博^D, 松下智裕^C, 郭方准^C, 加藤有香子^A,
 稲地加那子^A, 成川隆史^A, 大門寛^{A,B,C}

SPring-8 BL25SUにて円偏光軟X線を用い Bi2201 及び Bi2212 高温超伝導体の Cu3p, Sr3d, Bi4fの光電子放出強度角度分布(PIAD)測定を行い、各原子から見た原子配列の立体写真を得た。原子立体写真法は表面の三次元原子構造を直接観察できる手法である。X線を原子に照射すると光電子が飛び出す。光電子は真空中に出て行く過程で周囲の原子のポテンシャルを通過するとき軌跡が曲げられるため、特に光電子の運動エネルギーが数百 eV 以上の時には、光電子を放出した原子と散乱を引き起こす原子を結ぶ方向に前方散乱ピークという強いピークが現れる。PIAD 中の前方散乱ピーク位置は周囲の原子の方向を表す。円偏光軟X線で励起した時にはピーク位置がシフトするが、そのピーク位置シフト(円二色性)は距離(視差角)に対応する。その運動エネルギーを選別することによって、光電子が出てきた原子の種類と軌道を特定することができる。

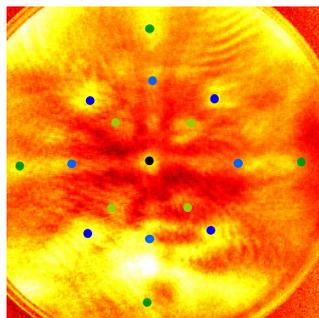
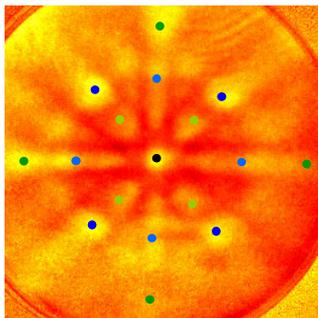
図1に Bi2201 の Cu3p PIAD パターンの前方散乱ピークに対する散乱原子の帰属を、図2に右回り及び左回りの円偏光励起光を用いて得られた Bi2201 Cu3p PIAD パターン(原子立体写真)を示す。

超伝導の発現を担う CuO₂ 面のキャリア濃度を变化させる目的で、他元素をドーブ、例えば La, Y, Pb 等をドーブした場合、この立体写真法を用いれば、それぞれの原子がどのサイトに置き換わるのかを特定することができる。また、この場合のヤーン・テラー歪みの差もこの手法で決定でき、歪みと Tc の変化の相関を得ることができる。今後はこのような研究を進めて高温超伝導体研究を展開していく予定である。



- 第一近接SrO面のO
- 第一近接BiO面のBi
- 第一近接BiO面のO
- 第二近接BiO面のBi
- 第二近接BiO面のO

図1. Bi2201 の Cu3p PIAD パターン



(a)

(b)

図2. (a)右回り及び(b)左回りの円偏光励起光を用いて得られた Bi2201 Cu3p の PIAD パターン(原子立体写真)

高エネルギー分解能小型 2 次元光電子分光器の開発

高橋伸明^a, 松井文彦^{a,b}, 浜田洋司^c, 中西康司^c, 小川浩二^d, 難波秀利^d, 大門寛^{a,b,d}

^a奈良先端大物質創成, ^bCREST-JST, ^c立命館大学 SR センター,

^d立命館大学理工, ^e立命館大学 COE 推進機構

角度分解光電子分光はバンド分散を直接測定する手法である。通常の光電子分光器とは異なり、2次元光電子分光器(DIANA)は一度に広い立体角で光電子を測定することができる。また励起光にシンクロトロンからの直線偏光を用いることにより、3次元フェルミ面の測定やバンドを構成している原子軌道の解析が可能である。これは本装置特有のものであり、立命館大学 SR センターにおいて Cu の原子軌道の解析などを行ってきた。しかし、エネルギー分解能が不十分で、複雑なバンド構造や、表面電子状態などを測定することは困難であった。そこで、高エネルギー分解能型の2次元光電子分光器を新たに開発し導入した。

図1に DIANA の模式図を示す。高エネルギー分解能化のために行った改良点は主に障害リングの電極の増加、外球の形状の最適化、LEED, Auger 用の小型電子銃の導入である。その結果、分析器のエネルギー分解能($\Delta E/E$)は 0.12%まで改善、電子銃の導入によりその場で電子状態、結晶構造、元素分析が可能になった。またビームラインの分光器を入れ替え、低エネルギーまで励起光が仕様できるようになった。

図2は直線偏光励起による HOPG(Highly Oriented Pyrolytic Graphite)の価電子帯の光電子放出角度分布(PIAD)である。HOPG 特有のリング状のバンド構造が現れ、また直線偏光励起のためにリングが左右に分かれている。

最後に旧光電子分光システム(旧ビームライン分光器+旧 DIANA)とのトータルエネルギー分解能の比較を示す。図3は金の多結晶の角度積分スペクトルである。旧システムのエネルギー分解能は約 2.0%で新システムは約 0.78%である。よって新光電子分光システムのトータルエネルギー分解能は2倍以上向上した。

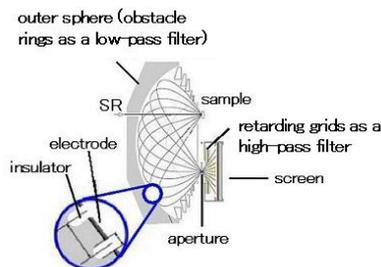


図1. DIANA の模式図

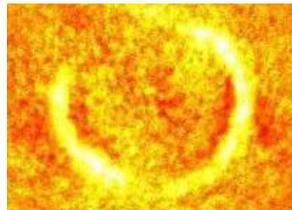


図2. HOPG の PIAD

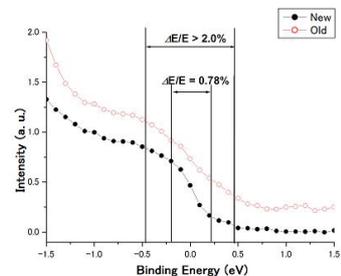


図3. 金のフェルミエッジによる分解能の比較

窒素吸着した Cu(001)表面上のスズの表面構造と電子状態

矢治 光一郎, 奈良 裕樹, 中辻 寛, 飯盛 拓嗣, 下山田 篤史,

石坂 香子, 辛 埴, 小森 文夫

東京大学物性研究所

e-mail: yaji@issp.u-tokyo.ac.jp

銅(001)表面上に 0.5 原子層(ML)のスズ(Sn)を蒸着すると, その表面構造は 360K 以上で $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 構造, それ以下の温度で $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 構造をとることが知られている[1]。この構造相転移は電子系が電荷密度波 (CDW) 状態をとることにより安定化すると解釈されている[2]。一方, Cu(001)表面上に N 原子を吸着すると, 約 5nm 四方の $c(2 \times 2)$ -N 領域が等間隔に並んだグリッド構造が形成され, その間には Cu 清浄領域が残され, そこには圧縮歪みが誘起される。我々は, この圧縮歪場が生じている Cu(001)表面上に Sn を蒸着したとき, CDW 状態がどのような影響を受けるかに注目して角度分解光電子分光 (ARPES) を行った。

Fig.1(a)に, 0.1ML N/Cu(001)表面上に 0.4ML Sn (Cu清浄領域に対して, 0.5ML相当量) を蒸着したときのSTM像を示している。黒い領域が $c(2 \times 2)$ -N表面で灰色の領域がSn吸着面である。SnはCu清浄表面上に選択的に吸着し, $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 構造をとっている。Fig.1 (b)はCu(001)表面ブリュアンゾーンで, (c) ~ (e) は $\bar{\Gamma}M$ 方向ARPESによって得られたSn 5sp - Cu 4spバンドのエネルギー分散を示している。フェルミ準位をよぎる自由電子的バンド (S_1) は $\sqrt{2}$ 相, 0.7eVのギャップを持つバンド (S_{CDW}) は $3\sqrt{2}$ 相に起因する。N原子吸着量が増えると S_1 , S_{CDW} バンドは徐々に消滅している。また, $S_1 \cdot S_{CDW}$ バンドともに, N原子吸着量増加に伴い低波数側へのシフトが観測された。講演では, 表面構造と電子状態の関係を議論する。

[1] E. McLoughlin *et al.*, Surf. Sci. **482-485** (2001) 1431.

[2] J. Martínez-Blanco *et al.*, PRB **72** (2005) 041401(R).

[3] F. M. Leibsle *et al.*, PRB **47** (1993) 15865.

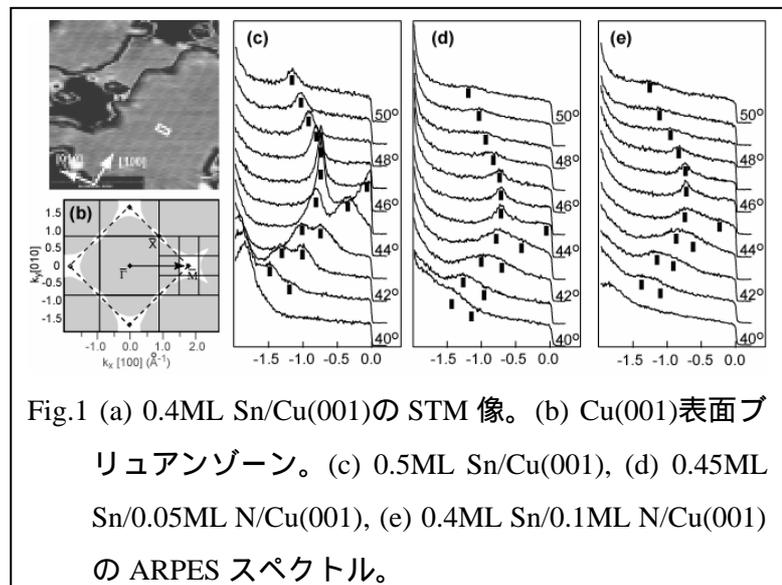


Fig.1 (a) 0.4ML Sn/Cu(001)の STM 像。(b) Cu(001)表面ブリュアンゾーン。(c) 0.5ML Sn/Cu(001), (d) 0.45ML Sn/0.05ML N/Cu(001), (e) 0.4ML Sn/0.1ML N/Cu(001)の ARPES スペクトル。

ARPES による Cu/ZnO(10 $\bar{1}$ 0)表面の電子状態: Cu クラスターの酸化反応

大場由香子⁽¹⁾, 小澤健一⁽²⁾, 枝元一之⁽¹⁾

⁽¹⁾ 立教大学理学部

⁽²⁾ 東京工業大学大学院理工学研究科

e-mail: edamoto@rikkyo.ac.jp

Cu/ZnO 触媒は、メタノール合成や水性ガスシフト反応などの工業触媒として実用化されている。私たちはこれまで、Cu/ZnO(10 $\bar{1}$ 0)吸着系の電子状態について角度分解光電子分光法(ARPES)を用いて研究してきた。その結果、吸着 Cu 原子はクラスターを形成し、その電子状態はクラスターサイズに大きく依存することを明らかにした。ところで、Cu/ZnO の触媒活性は Cu クラスターの酸化状態に影響されることが示唆されている。そこで今回私たちは、Cu クラスターのアニールによる酸化反応、および ZnO 表面に前吸着した H₂O による酸化反応に伴うクラスターの電子状態変化を検証するため、ARPES を用いた研究を行った。

実験は KEK-PF BL-1C で行った。ZnO(10 $\bar{1}$ 0)清浄面は Ar⁺スパッタとアニールで得た。Cu と H₂O は室温で蒸着した。Cu 蒸着量はオージェ測定で見積もり、単原子 Cu 層に相当する吸着量を 1 ML と定義した。ARPES 測定では、Cu 3d 電子のイオン化断面積が最も大きくなる 50 eV を励起光として用いた。

H₂O 修飾表面に Cu を蒸着すると、清浄表面と同じように Cu クラスターが形成される。しかし H₂O 修飾面上の Cu クラスターには、清浄面上のクラスターでは見られなかった酸化物の形成が確認された。ARPES 測定から、この銅酸化物はクラスターと ZnO の界面でのみ形成されることがわかった。また図 1 に見られるように、H₂O 修飾面上の Cu クラスターを加熱すると、500 K のアニールで Cu クラスターの酸化がさらに促進されることがわかった。清浄表面上では室温では銅酸化物は生成されず、表面を 700 K 以上に加熱するとはじめて酸化が進行する(挿入図)。これは、700 K 以上では ZnO 基質内部から表面に酸素原子が拡散するためである。このことから、H₂O 修飾面における低温アニールでの酸化の進行は、基質内部から熱的に拡散した酸素原子との反応ではなく、表面上の水との反応によると考えられる。

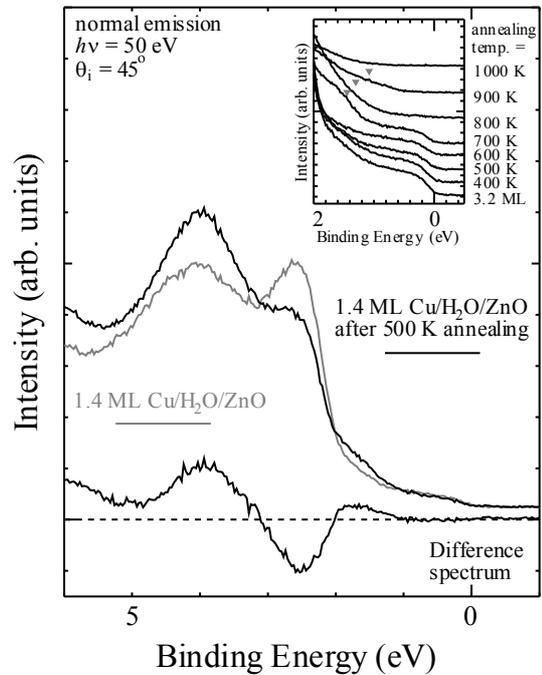


図 1 1.4 ML Cu/H₂O/ZnO 表面を 500 K でアニールする前後のスペクトル変化の比較。挿入図は 3.2 ML Cu/ZnO の加熱温度依存のスペクトル。

ZrC(100)面上に作成した ZrO(100)薄膜の共鳴光電子分光

永山隆博⁽¹⁾, 枝元一之⁽¹⁾, 小澤健一⁽²⁾

⁽¹⁾立教大学理学部

⁽²⁾東京工業大学院理工学研究科

e-mail: edamoto@rikkyo.ac.jp

ZrC(100)表面に酸素を曝露したのち約 1000°Cに加熱すると ZrO(100)薄膜が形成される。ZrO は大気中では不安定で合成できず、その電子状態は未知である。本研究では、ZrC(100)上に作成した ZrO 薄膜に対して角度分解光電子分光 (ARPES) 測定を行い、薄膜のフェルミ準位 (E_F) 近傍の電子状態の解明を目指した。

ARPES 測定は KEK, PF の BL-3B で放射光を用いて行なった。ZrO 薄膜は、ZrC(100)表面に酸素 10 L 酸素を吸着し、その後 1000°Cで 3 分間加熱して作成した。

図 1 は、 E_F 以下 0.1 eV が M 点となる条件で測定した ZrO/ZrC(100)表面の ARPES スペクトルの入射光エネルギー ($h\nu$) 依存性を示したものである。6~7 eV 付近に O 2p バンドが観測される。 E_F 近傍にも ZrO 薄膜に局在した準位からのエミッションピークが、0.18 eV と 0.73 eV に観測される。0.18 eV (Δ) と 0.73 eV (\blacksquare) におけるスペクトル強度を $h\nu$ に対してプロットしたものを図 2 に示す。0.18 eV のピーク強度は $h\nu = 37$ eV と 47 eV で極大を示し、これは 4p \rightarrow 4d 励起とその脱励起による Zr 4d 電子放出過程と、通常の光電子放出過程の干渉による Zr の原子内共鳴によるものと帰属できる。0.73 eV のピーク強度は、 $h\nu = 57$ eV 付近に極大を持つ。同様の極大は O 2p バンドでも観測される (図 2 の \bullet 印は、垂直放出スペクトルで観測される O 2p バンドのピーク強度の変化である)。よってこれらの共鳴は、Zr 4p⁻¹4d¹ の励起状態が O 2p 電子を放出することにより緩和された、原子間共鳴によるものと考えられる。以上により、ZrO 薄膜には E_F 直下に Zr 4d を主成分とする準位と O 2p との混成が強い準位が形成されていることが明らかになった。検出角依存測定から、これらの準位は E_F を横切る半占有バンドであることも明らかになった。

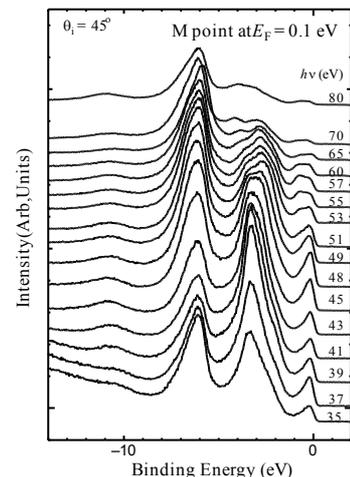


図 1 ZrC(100)上に作成した ZrO 薄膜の M 点における入射光依存 ARPES スペクトル。

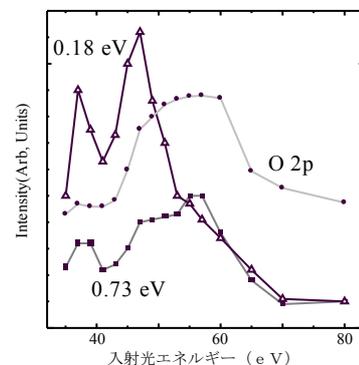


図 2 図 1 のフェルミ準位近傍のピークの強度と、O 2p 成分のピークの強度。

偏光 NEXAFS 分光法によるポリ(3-アルキルチオフェン)薄膜の面内配向評価

小野木亮⁽¹⁾, 吉川元起⁽²⁾, 霍間勇輝⁽³⁾, 松本晃⁽¹⁾, 池田進⁽³⁾, 島田敏宏⁽⁴⁾,
斉木幸一郎^{(3),(4)}, 中原弘雄⁽¹⁾, 上野啓司⁽¹⁾

⁽¹⁾埼玉大学大学院理工学研究科

⁽²⁾東北大学金属材料研究所

⁽³⁾東京大学大学院新領域創成科学研究科

⁽⁴⁾東京大学大学院理学系研究科

e-mail: r-onoki@chem.saitama-u.ac.jp

ポリ(3-アルキルチオフェン) (PAT)は、ウェットプロセスが適用できる有機半導体材料として注目されている。PAT 薄膜の特性は、ポリチオフェン骨格間の π - π 相互作用および薄膜の次元性の変化に大きく影響される。薄膜構造とその物性との関係を追求するには、PAT 分子の面内配向を制御して薄膜を形成することが必要となる。本研究では、周期的な直線状凹凸を持たせた基板上に薄膜を作製することで PAT 分子の面内配向制御を試み、偏光 NEXAFS 分光法によりその膜構造の評価を行った。

微傾斜 Si(111)表面を超高真空中で加熱清浄化後ステップバンチさせ、平坦テラスとステップ束が繰り返す直線状凹凸の周期構造を形成した(図 1)。この表面を SAM により疎水処理した後、水面上に展開した PAT 単分子膜から、水平付着(LS)法を用いて累積膜(5 層)を作製した。PAT 薄膜の分子配向を偏光 NEXAFS 分光法(KEK-PF BL-11B)により評価したところ、主鎖方向と平行である S 1s- σ^* 遷移のピーク強度がステップに沿う方向で増加しており、十分な面内異方性が観察された(図 2)。これは、ステップに沿う方向に高分子主鎖が伸長していることを示している。また AFM 測定から、ステップバンチ基板上的 PAT 薄膜は、平坦な Si 基板上的ものと比べて秩序性のある表面形態を示すことも分かった。以上より、ナノスケールの直線状周期構造によって高分子薄膜の秩序性を向上できることと、高分子主鎖の面内配向方向、すなわち次元性を制御できることが明らかとなった。

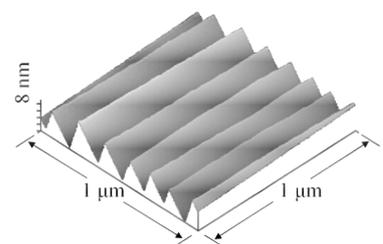


図 1 4°-off ステップバンチ Si 基板の表面構造像

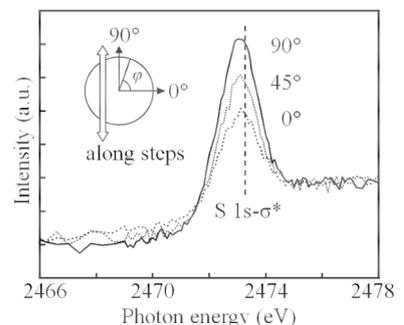


図 2 4°-off ステップバンチ基板上 PAT 薄膜における偏光 NEXAFS スペクトルの面内入射角依存

角度分解光電子分光によるゲートスタック構造の化学結合状態識別 深さ方向分布の評価

豊田智史⁽¹⁾、岡林潤⁽¹⁾、尾嶋正治^(1,2)、劉国林⁽³⁾、
劉紫園⁽³⁾、池田和人⁽³⁾、白田宏治⁽³⁾

¹東大院工、²JST-CREST、³STARC

e-mail: toyoda@sr.t.u-tokyo.ac.jp

ゲートスタック構造/シリコン界面の化学結合状態を解析することはMOSFETの特性を理解するために重要である。角度分解光電子分光法は非破壊で深さ方向の元素濃度分析が可能であることから広く用いられている。しかし、本手法は光電子強度の解析法に強く依存してしまうことから、これまでは定性的な評価に留まっていた。そこで本研究では定量的な元素濃度分布の解析手法を確立するため、最大エントロピー法(MEM)を用いた解析プログラムを開発し、実験データに適用した。その結果、化学結合状態を識別した深さ方向分布の解析が可能になった。

実験はKEK-PF BL-2Cにて軟X線を光源とした光電子分光測定を行った。化学気相蒸着法により作製されたSiO₂/SiN膜およびHfO₂/SiO_x膜について光電子検出角度を0°から60°まで変化させ、内殻光電子スペクトルを測定した。また、過去の文献[1]に従ってMEM解析プログラムを作成した。

図1にSiO₂/SiN構造試料における元素濃度分布の解析結果を示す。表面側にSiO₂層、シリコン基板側に酸化されたSiN層が分布していることを明らかにした。また、N 1s内殻光電子スペクトルの詳細な解析により、3種類の化学結合状態(N1: [N-Si₃]N_yO_{9-y}、N2: N-Si₂O、N3: N-SiO₂)に識別した。この分布の妥当性は、SiO₂/SiN界面付近でN2とN3の状態が分布していることから裏付けられる。講演ではHfO₂/SiO_x膜についてSi価数を識別した元素濃度分布の解析結果を報告する。

[1] A. Livesey and G. Smith, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **67**, 439 (1994).

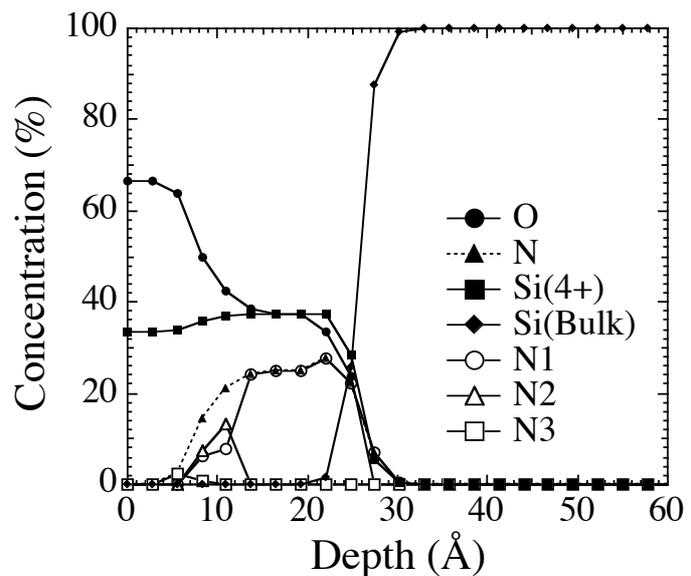


図1. SiO₂/SiN構造試料における化学結合状態を識別した元素濃度分布

SPELEEM を用いた high- k ゲート絶縁膜/Si 界面の局所的還元反応解析

安原隆太郎⁽¹⁾, 谷内敏之⁽¹⁾, 組頭広志^{(1),(2)}, 尾嶋正治^{(1),(2)}, 郭方准^{(2),(3)}, 小野寛太^{(2),(4)},
木下豊彦^{(2),(3)}, 池田和人⁽⁵⁾, 劉 国林⁽⁵⁾, 劉 紫園⁽⁵⁾, 臼田宏治⁽⁵⁾

⁽¹⁾東京大学大学院工学系研究科

⁽²⁾JST-CREST

⁽³⁾高輝度光科学研究センター

⁽⁴⁾高エネルギー加速器研究機構

⁽⁵⁾半導体理工学研究センター

e-mail: yasuhara@sr.t.u-tokyo.ac.jp

HfO₂/Si 構造の超高真空中加熱によるシリサイド化反応初期段階において相分離ならびに表面形状の変化を伴うことが報告されており[1,2]、メカニズム解明のためには電子状態変化を表面形状変化および相分離の様子と対応させて議論する必要がある。そこで本研究では分光型光電子・低エネルギー電子顕微鏡 (spectroscopic photoemission and low energy electron microscope: SPELEEM) を用いて、シリサイド化反応中の電子状態および表面形状の経時変化を追跡した。

実験は SPring-8 の BL17SU で行なった。Poly-Si/HfO₂/Si および HfO₂/Si について、超高真空中で加熱しながら、低エネルギー電子顕微鏡のミラー電子顕微鏡 (mirror electron microscope: MEM) モードによる表面形状観察ならびに光電子顕微鏡の分散モードによる光電子分光測定を行なった。

図 1 に poly-Si/HfO₂/Si 試料の as-etched およびシリサイド化反応中における MEM 像および Hf 4f 光電子スペクトルを示す。反応初期に 100 nm 以下の小さな void が生じ、それが広がるとともに Hf シリサイドが生成する様子が見られた。同様の反応が HfO₂/Si 試料でも見られ、poly-Si 電極の有無に関わらずシリサイド化反応の初期段階では数 10~100 nm の void 形成を伴うことが分かった。

文献

[1] N. Miyata *et al.*, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 3880.

[2] H. Takahashi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 012903.

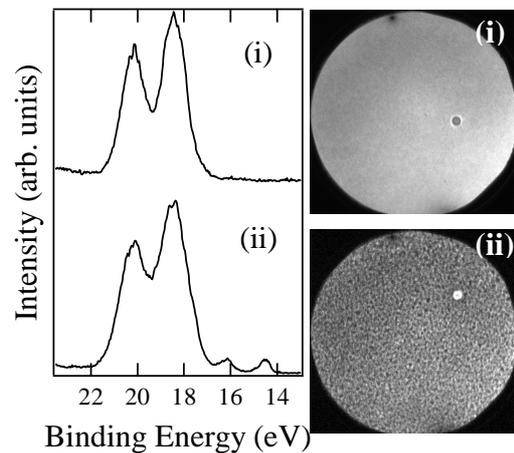


図 1. poly-Si/HfO₂/Si 試料の as-etched (i) およびシリサイド化反応中 (ii) における Hf 4f 光電子スペクトルおよび MEM 像 (視野径: 15 ミクロン)

