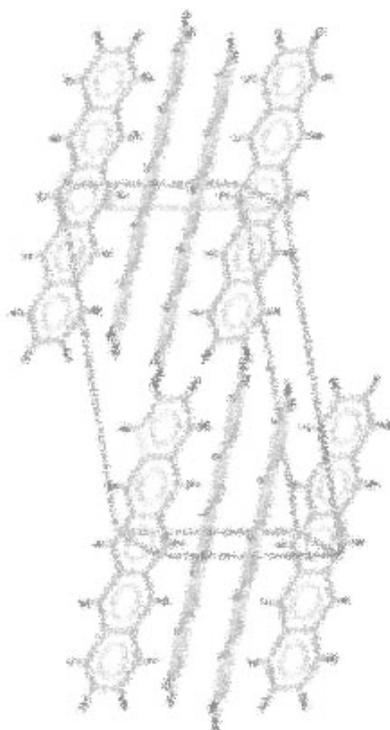


# 第3回放射光表面科学部会シンポジウム 「放射光表面科学の最前線」

## 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 利用者懇談会、東京大学放射光連携研究機構

日時：平成19年12月4（火）、5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）

## □頭発表プログラム

【12月4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)界面のデバイス応用(座長)大門 寛**

13:10-13:35 宇理須恒雄(分子研)「イオンチャンネルバイオセンサーの開発とアルツハイマー発症機構解明への応用」

13:35-14:00 上野和紀(東北大金研)「有機薄膜電気2重層ゲートによるSrTiO<sub>3</sub>の超伝導」

14:00-14:25 山根宏之(名大院理)「放射光励起角度分解光電子分光法による有機/金属界面電子状態の精密測定:ペンタセン/Cu(110)」

14:25-14:50 大久保勇男(東大院工)「機能性酸化物のコンビナトリアル薄膜ライブラリーの作製と電子状態解析」

14:50-16:20 ポスターセッション+コーヒープレーク@5Fロビー

**(2)有機薄膜表面解析(1)(座長)朝倉清高**

16:20-16:45 奥平幸司(千葉大工)「放射光を用いた有機分子薄膜の電子状態と化学反応解析」

16:45-17:10 間瀬一彦(KEK物構研)「高分解能コインシデンス分光による有機・生体分子薄膜の内殻励起」

17:10-17:35 吉信 淳(東大物性研)「Si表面に吸着した有機単分子層へのドーピング:UPSによる実験」

17:45- 懇親会@5Fロビー

【12月5日(水)】

**(3)有機薄膜表面解析(2)(座長)小森文夫**

9:00-9:25 櫻井岳暁(筑波大学数理物質)「有機薄膜太陽電池における有機/金属電極界面の電子状態と電気特性の相関」

9:25-9:50 島田敏宏(東大院理)「有機半導体のエピタキシャル成長との電子分光」

9:50-10:15 庭野道夫(東北大通研)「有機トランジスタ界面の解析と制御」

10:15-10:40 内本喜晴(京都大人間・環境学研究科)「XAFSによる固体電解質燃料電池(PEFC, SOFC)の電極反応機構の解明」

<休憩>

**(4)固体薄膜の電子状態(座長)小澤健一**

10:50-11:15 小林啓介(NIMS)「高分解能硬X線光電子分光」

11:15-11:40 近松 彰(東大院工)「In situ 角度分解光電子分光によるLa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜の電子状態」

11:40-12:05 田子豊(東北大理)「In-1x1/Si(111)の高分解能角度分解光電子分光」

<昼食>

**(5)薄膜構造解析(座長)近藤 寛**

13:20-13:45 雨宮健太(KEK 物構研)「三次元XAFS法を用いた有機薄膜研究の可能性」

13:45-14:10 馬場祐治(原子力機構)「軟X線を用いた有機・生体分子薄膜のナノ構造解析」

14:10-14:35 酒井智香子(奈良先端大)「Bi系高温超伝導体の電子状態の光電子・オージェ電子回折・X線吸収分光による深さ分解解析」

14:35-14:45 ポスター賞の表彰、まとめと閉会挨拶 大門寛(放射光表面科学副部会長)

## ポスター発表プログラム (発表者の名前と所属を表示. 共著者は各アブストラクトを参照)

1. 金子誉 (立教大理): Ag(100)上に作成した TiO(100)超薄膜の角度分解光電子分光
2. 高石 理一郎 (東大院工):  $(\text{SrTiO}_3)_{1-x}(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3)_x$  混晶薄膜の電子状態解析科
3. 今井彩子 (千葉大院自然): Ti/Si(111)-(1×1)表面の電子構造
4. 大場由香子 (立教大理): ZnO 極性面上の Cu クラスターの電子状態
5. 谷村龍彦 (東大院工): 放射光光電子分光による Hf 系ゲート絶縁膜 X線照射時間依存性の解析
6. 池田正樹 (東大院新領域): 電子ドープ系高温超伝導体のアニールによる電子構造変化
7. 猪股裕幸 (立教大理):  $\text{Ni}_2\text{P}(0001)$ 表面の角度分解光電子分光
8. 豊田智史 (東大院工): 放射光光電子分光による極薄  $\text{SiO}_2$  膜の放射光照射時間依存性
9. 豊島安志 (東大院工): 硬 X線光電子分光による ITO/p-GaN 界面の解析及びその電気特性
10. 北村未歩 (東大院工): 放射光光電子分光による  $\text{LaNiO}_3$ - $\text{LaMnO}_3$  コンポジションスプレッド薄膜の電子状態解析
11. 和田正彦 (千葉大院自然): XPD 円二色性による非磁性 - 磁性体混合系の磁気構造解析の理論的研究
12. 矢治光一郎 (東大物性研): Sn/Cu(001)表面二次元合金の相転移の研究
13. 馬渡健児 (東北大院理) Si(110)-(16×2)清浄表面の電子構造
14. 広瀬正明 (東大院新領域): Au(788)表面上に構築した遷移金属低次元ナノ構造の磁気異方性
15. 小谷佳範 (総研大):  $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  ナノシートの光電子顕微鏡観察と化学状態分析
16. 出田真一郎 (東大院理): 三層型高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ の角度分解光電子分光
17. 坂本勇太 (東大院新領域): 磁性半導体  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ の X線磁気円二色性
18. 片岡隆史 (東大新領域): 軟 X線磁気円二色性を用いた  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$  ナノ粒子の電子状態の研究
19. 後藤謙太郎 (奈良先端大): Fe(111)表面の原子立体写真
20. 幸田竜 (東大院理): X線内殻分光法による Mo(112)-p(2×1)-P 構造とチオフェン分子の吸着及び分解挙動の解明
21. 谷内敏之 (東大物性研): 放射光光電子顕微鏡を用いた界面ナノ構造のイメージング
22. 梶公智 (東大物性研): 超高分解能光電子分光実験による空間反転対称性の破れた超伝導体  $\text{Li}_2(\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x})_3\text{B}$  の研究
23. 高野耕輔 (東大物性研): TSi(T=Mn, Co)の角度分解光電子分光
24. R. Oiwa (Omicron): Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) ( $\leq 15$  keV) at SpLine, the Spanish CRG Beamline at the ESRF: First Results
25. J. Schuler (Omicron): Spectromicroscopy with the NanoESCA on nanostructured heterogeneous materials

# □頭発表要旨

# イオンチャンネルバイオセンサーの開発とアルツハイマー 発症機構解明への応用

宇理須恒雄

分子科学研究所/総合研究大学院大学

e-mail: urisu@ims.ac.jp

脳、特に人間脳の研究は素粒子科学や宇宙科学と似た、無限という限界への挑戦のたぐいの研究ではないかと考える。電子計算機を中国語で“ 電腦 ”と書くように電子計算機と脳は機能において類似性があり、能力において相補的なところがあるため、脳とエレクトロニクスとの融合は、サイエンスとしても、また、医療などへの応用の点からも興味を持たれている[1]。我々は、神経細胞の機能を解析する素子（Neuro-Opt-Electronics device）を開発し、アルツハイマーなどの神経変性疾患の発症機構解明や治療法の開発に応用することをめざしている。神経細胞の機能を解析するためには、それが発する、電気信号（action potential）や分子信号（神経伝達物質）を検出する必要がある。図1は固体の基板に微細孔をあけその上に細胞を置き、孔と接する細胞膜に微細な孔をあけ、細胞内と基板の下側の電極とを電気的に導通した状態とするもので、プレーナー型パッチクランプと呼ばれる[2]。細胞表面のイオンチャンネルが神経伝達物質に応答して流れるチャンネル電流を受け取る事により、分子の信号を高感度に受け取られる。我々は最近、SOIを基板とするこのタイプのインターフェイスを開発しイオンチャンネルバイオセンサーの素子製作に成功した[2]。素子の外観とチャンネル電流の計測例を同図中に示す。この素子については、欧米で活発な研究が展開されているが、神経細胞やシナプスの機能を調べるに必要な、培養条件下での計測が可能な素子の開発はまだなされておらず、最近我々が開発した素子はそれが可能で、その点では我々の素子は最初の成功例である。

[1]Peter Fromherz, *CHEMPHYSICHEM* 3 (2002) 276

[5] Z.L. Zhang, et al *Thin Solid Films*

(2007), in printing.

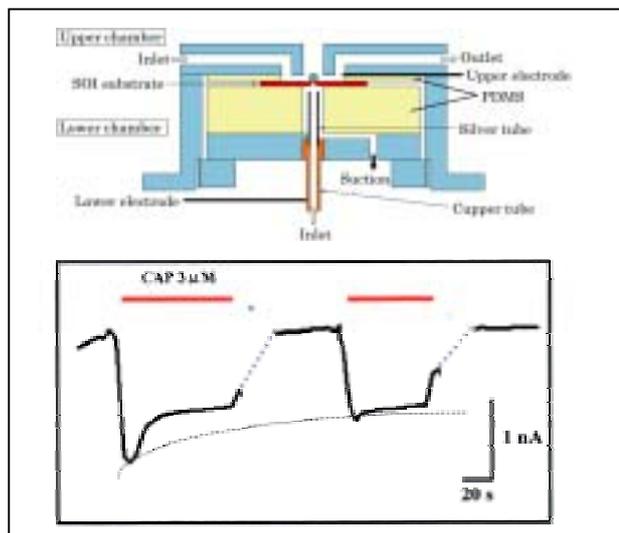


図1 プレーナー型イオンチャンネルバイオセンサーの素子構造と、HEK293細胞にTRPV1チャンネルを発現しカプサイシンをリガンドとして検出したチャンネル電流。

# 有機ポリマー電気二重層ゲートによる SrTiO<sub>3</sub> の超伝導

上野和紀

東北大学金属材料研究所

e-mail: uenok@imr.tohoku.ac.jp

電界効果トランジスタ (MISFET) は半導体デバイスとしてだけでなく、超伝導体の転移温度を静電的なドーピングにより制御するための手法としても古くから知られている。しかし MISFET により制御可能なキャリア濃度は小さいため、不純物をドーピングしていない絶縁体から超伝導体へのスイッチングは不可能だと考えられてきた。さて、最近我々のグループは電解質溶液と半導体の界面に生成される電気二重層をゲート絶縁層として用いることで、従来の MISFET をはるかに越える絶縁耐圧 30MV/cm, 誘起キャリア濃度  $4 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$  をもつデバイス、電気二重層トランジスタ (EDLFET) を実現できることを明らかにした [1]。そこで本講演では、EDLFET を応用することで実現されたゲート電界による絶縁体から超伝導体へのスイッチングについて報告する。

EDLFET による高濃度のキャリア量制御には電解質と半導体とともに電気化学的に安定である必要がある。そこで電解質としては有機ポリマー電解質 (KClO<sub>4</sub>-PEO) を、また半導体 (絶縁体) としては化学的に極めて安定な SrTiO<sub>3</sub> を用いた。作製した EDLFET にゲート電圧を印加すると絶縁体の SrTiO<sub>3</sub> に電気伝導性が生じ、図 1 に示すようにゲート電圧 2.5V 以上で温度とともに抵抗率の減少する金属的な振る舞いが見られた。また、SrTiO<sub>3</sub> のキャリア濃度はゲート電圧に対しほぼ線形に上昇することを確認した。そこで、さらに極低温の測定を行ったところ、図 1 挿入図のように明瞭なゼロ抵抗を伴う超伝導転移が実現した。測定後、ゲート電圧を 0V に戻すとともに SrTiO<sub>3</sub> はまったく電気の流れない絶縁体に戻り、ゲート電界による絶縁体から超伝導体への転移が実現した。

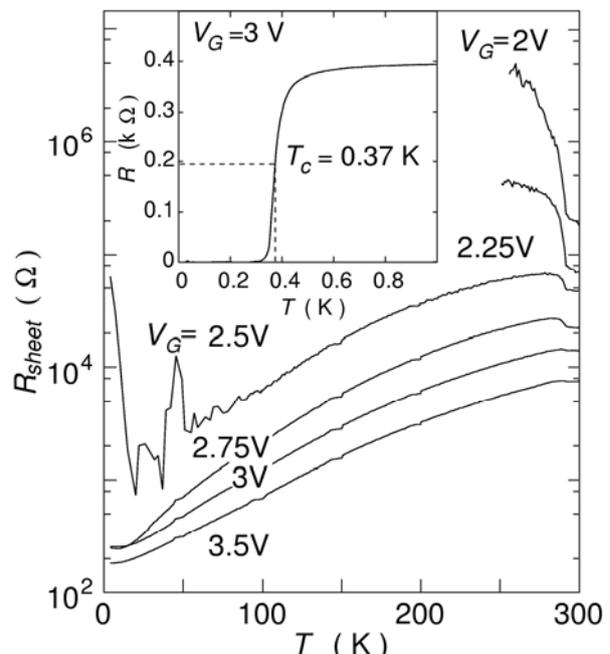


図 1 SrTiO<sub>3</sub> を用いた EDLFET の様々なゲート電圧での抵抗の温度依存性。  
挿入図：極低温での抵抗の温度依存性。

文献 [1] H. Shimotani, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 91, 82106 (2007)

# 角度分解光電子分光法による有機/金属界面電子状態の精密測定： ペンタセン/Cu(110)

山根宏之<sup>(1)</sup>, 金井 要<sup>(2)</sup>, 関 一彦<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>名古屋大学大学院理学研究科

<sup>(2)</sup>名古屋大学物質科学国際研究センター

e-mail: yamane@mat.chem.nagoya-u.ac.jp

実用化段階に到達した有機 EL 素子や、有機 FET、有機太陽電池などの有機半導体デバイスの機能発現やその効率においては、有機層と金属電極の界面電子構造が大きな役割を果たしている。特に有機層の最高被占軌道 (HOMO) および最低空軌道 (LUMO) によって構成される電子準位と金属電極のフェルミ準位  $E_F$  のエネルギー差、有機/金属界面の電子準位接続、に関する知見は、界面を通じたの電荷注入障壁の理解と制御において重要である。特に界面直近に形成される界面特有の準位 (界面準位) は電子準位接続の機構に直接関与し得ると考えられ、界面準位形成の有無や、(形成される場合には) その成因と役割について理解することは重要な課題である。

有機/金属界面における界面準位の現れ方は、大きく分けて二つの種類に分類できる。一つは HOMO 準位や LUMO 準位から有機半導体のバンドギャップ内に裾を引く構造であり、もう一つは  $E_F$  近傍に新たなピークとして現れる構造である。前者のような裾構造が形成される原因としては、分子-基板間や分子間の相互作用や不純物の存在によって有機半導体の電子準位が広がりをもつこと[1]が考えられる。一方、後者のような新ピーク構造が形成される原因としては、分子-基板間での電荷移動[2]、分子軌道と基板の波動関数の混成による電子準位分裂[3]、有機-金属間での化学反応[4]、ポーラロン形成[5]、金属誘起ギャップ準位 (MIGS) などが考えられる。

本講演では、上記の有機/金属界面の電子準位接続に関する基本的理解、および界面準位に注目した最近の研究結果について報告する。

文献

[1] H. Vázquez *et al.*, J. Chem. Phys. **126** (2007) 144703, and references therein.

[2] Y. Zou *et al.*, Surf. Sci., **600** (2006) 1240.

[3] H. Yamane *et al.*, Phys. Rev. B, **76** (2007) 165436.

[4] S. Kera *et al.*, Phy. Rev. B, **63** (2001) 115204.

[5] N. Koch *et al.*, Appl. Surf. Sci., **175-176** (2001) 764.

# 機能性酸化物のコンビナトリアル薄膜ライブラリーの作製と電子状態解析

大久保勇男<sup>(1)</sup>, 石原敏弘<sup>(1)</sup>, 北村未歩<sup>(1)</sup>, 堀場弘司<sup>(1)</sup>, 組頭広志<sup>(1),(4)</sup>, 松本祐司<sup>(2)</sup>,  
鯉沼秀臣<sup>(3),(4)</sup>, 尾嶋正治<sup>(1),(4)</sup>

<sup>(1)</sup>東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

<sup>(2)</sup>東京工業大学応用セラミックス研究所

<sup>(3)</sup>東京大学大学院新領域創成研究科

<sup>(4)</sup>CREST-JST

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

探索的材料研究を効率良く行う目的で、コンビナトリアル手法が材料科学にとりいれられてきた。一括合成と一括評価を行う同手法にとって、放射光を用いたハイスループット物性評価は非常に強力なツールである。我々は、現在、コンビナトリアル合成技術と放射光を用いたハイスループット光電子分光・X線吸収分光測定を組み合わせ、高い強磁性転移温度と大きな磁化を発現するペロブスカイト型酸化物磁性半導体の材料探索を展開している。我々の開発した連続組成傾斜パルスレーザー堆積装置を用いて、 $\text{LaNiO}_3$ - $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ - $\text{LaMnO}_3$  コンポジションスプレッド薄膜を作製した(図1)。これらは、中間組成付近で強磁性が発現することが知られている。材料探索の指針を得るために重要となる強磁性発現の起源を調べることと、これらの材料の半導体としての物性を理解することを目標に、これらのコンポジションスプレッド薄膜の放射光光電子分光による価電子帯スペクトル測定、X線吸収分光測定による遷移金属(Mn,Co,Ni)の価数状態の評価を行った。

中間組成 ( $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{LaCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ) で発現する強磁性の起源は、金森-Goodenough理論で説明される超交換相互作用であるとされている。その起源として、

$\text{Ni}^{3+}(\text{Co}^{3+})\text{-O-Mn}^{3+}$  もしくは  $\text{Ni}^{2+}(\text{Co}^{2+})\text{-O-Mn}^{4+}$  の超交換相互作用が議論されてきたが、我々のX線吸収分光測定の結果では、 $\text{Ni}^{2+}(\text{Co}^{2+})\text{-O-Mn}^{4+}$  で強磁性が発現していること支持する結果が得られた。詳細は当日議論する。

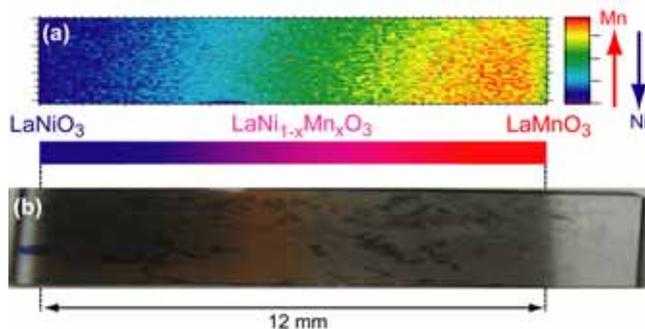


図  $\text{LaNiO}_3$ - $\text{LaMnO}_3$  コンポジションスプレッド薄膜の蛍光X線分析によるNiとMnの組成分布(a)と試料の写真(b)。

# 放射光を用いた有機分子薄膜の電子状態と化学反応解析

奥平幸司<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>千葉大学 大学院融合科学研究科

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

Poly(tetrafluoroethylene)  $-(CF_2-CF_2)_n-$  (PTFE) に代表されるフッ素系高分子は、化学的に安定で、溶媒等に不要である。しかしながら、電子やイオン、軟 X 線等を照射すると容易に分解することが報告されている。また PTFE は生体との親和性が良い。光や電子線照射により容易に分解するという特性を活かせば、微小構造物の作成が可能であり医療分野におけるマイクロマシン等の材料として期待されている。

一方、放射光を利用した内殻励起による化学結合の選択的切断は、内殻励起の局在性を利用して、高い切断位置選択性を得ることが期待できる。本手法は“分子メス”ともよばれ、固相における新たな光化学反応として興味深い。

本セミナーでは PTFE および Poly (vinylidene fluoride)  $-(CF_2-CH_2)_n-$  (PVDF)等のフッ素系高分子、およびフッ素系有機化合物でありながら  $\pi$  共役系をもつフッ素化銅フタロシアニン(F16CuPc)の内殻励起による化学結合の選択的結合切断について報告する。さらに電子伝導性を示し有機デバイスの電子輸送層へが期待されている F16Cu(Zn)Pc に関して、特に非占有軌道に着目しその電子構造に関する報告も行う。

具体的には以下の点について述べる

(ii) フッ素系高分子における、内殻励起( $F1s \rightarrow \sigma(C-F)^*$ への励起)による C-F 結合の選択的結合切断について。

(ii) フッ素系高分子における、 $F1s \rightarrow \sigma(C-F)^*$ による C-F 結合の選択的結合切断のメカニズムについて。

オージェ電子-光イオンコインシデンス (AEPICO) 分光法を用いて、特定のオージェ電子と時間相間を持って放出されるイオン収量を測定した。その結果フッ素系高分子の内殻励起による選択的結合切断とそれに伴うイオン脱離のメカニズムとしては(1)内殻電子励起、(2)スペクテーターオージェ過程による多価ホルルの生成、(3)結合切断とそれに伴うイオンの放出、であることがわかった。

(iii) F16Cu(Zn)Pc の非占有軌道の電子構造について。

C-F 結合の選択的結合切断が F16CuPc でも起こっていることを利用して、F16CuPc の  $F1s$  NEXAFS の第一吸収帯は、 $\pi$  共役系で通常考えるように  $\pi^*$ への遷移ではなく、 $\sigma(C-F)^*$ への遷移であることを見いだした。この結果は、F16ZnPc 配向膜の NEXAFS ピークの入射角依存性、および DFT によるスペクトルのアサイメントからも支持された。

# 高分解能コインシデンス分光による有機・生体分子薄膜の内殻励起

間瀬一彦<sup>(1),(2),(3)</sup>

<sup>(1)</sup>KEK 物構研・<sup>(2)</sup>総研大・<sup>(3)</sup>JST さきがけ

e-mail: mase@post.KEK.jp

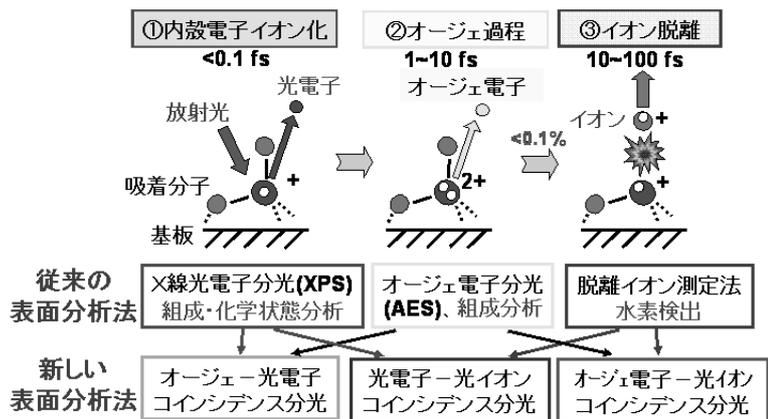
表面に軟X線を照射すると、内殻電子励起、オージェ過程、イオン脱離が起きる(図

1)。内殻光電子とオージェ電子の運動エネルギーは元素固有の値を取り、化学的環境も反映するため、X線光電子分光(XPS)、オージェ電子分光(AES)は試料表面の組成・化学状態分析法として広く利用されている。また、脱離イオン測定は表面水素の検出に利用されている。しかし、こ

れら3つの過程は100fsの時間内に起きる一連の過程であり、その全体像を明らかにするにはオー

ジェ-光電子コインシデンス分光(APECS)と光電子-光イオンコインシデンス(PEPICO)分光、オージェ電子-光イオンコインシデンス(AEPICO)分光が不可欠である。また、コインシデンス分光法を利用すると、表面の組成と化学状態ばかりでなく、化学結合状態や局所電子状態などの情報も得られる。

我々は、電子-電子-イオンコインシデンス分光装置(図2)を開発し、表面に吸着した有機・生体分子薄膜の内殻励起、オージェ過程、イオン脱離機構の研究を進めているので、紹介する。



☆オージェ-光電子コインシデンス分光法 ⇒ 特定原子近傍の価電子状態分析  
 ☆光電子-光イオンコインシデンス分光法 ⇒ 表面水素が結合する原子の分析

図1. オージェ刺激イオン脱離過程(上)とX線光電子分光法(XPS)、オージェ電子分光法(AES)、脱離イオン測定法、コインシデンス分光法(下)

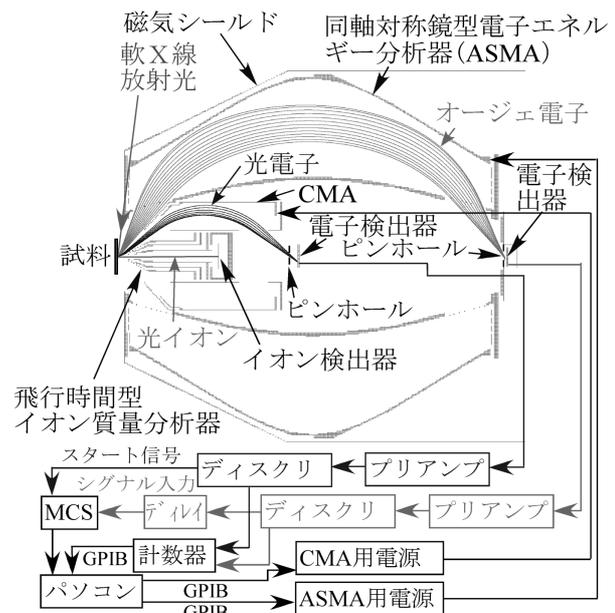


図2. 電子-電子-イオンコインシデンス分光装置

# Si表面に吸着した有機単分子層へのドーピング

○吉信 淳, 向井孝三, 小口和博, 利田祐麻\*, 山下良之\*\*  
(東京大学物性研究所, \*現在デンソー, \*\*現在物材機構Spring8)  
yoshinobu@issp.u-tokyo.ac.jp

半導体表面に化学吸着した有機単分子層にF4-TCNQを蒸着することにより, F4TCNQの吸着状態と電荷移動を研究した. Si(100)(2x1)に飽和吸着したエチレンを有機単分子層とした[1-3]. エチレンはダングリングボンドを飽和し, 絶縁体的な表面となる. 表面にはdi- $\sigma$ 結合したエチレンがダイマール列にそって一次元的配列し, 最外層はsp<sup>3</sup>的なCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>基が露出している(図1-inset). 角度分解光電子分光により, この系は1次元的な電子状態を示すことが報告されている[4,5]. F4-TCNQは大きな電子親和力を持ち, アクセプター分子として電荷移動型錯体を形成することが知られている. また, 有機電子材料にホールを注入するための分子としても利用されている[6-8].

本実験ではエチレン/Si(100)(2x1)吸着面にF4-TCNQを蒸着し, 価電子帯の電子状態をHeI-UPSで調べた. F4-TCNQを吸着すると, 仕事関数は約0.2ML(ML:分子/表面Si原子)まで単調に増加し, その後は $\Delta\phi \sim 2\text{eV}$ となった. 図1のUPSからF4-TCNQが0.2ML以上ではF4-TCNQ多層膜のUPSとほぼ同じスペクトルを示すことがわかった[8]. 0.2ML以下ではHOMOレベルに変化が観測され[8-10],  $\Delta\phi$ の挙動を考慮すると, F4-TCNQへの電荷移動を示唆している. さらに, STMでサブモノレイヤー領域のF4-TCNQ/ethylene/Si(100)(2x1)を観察した.

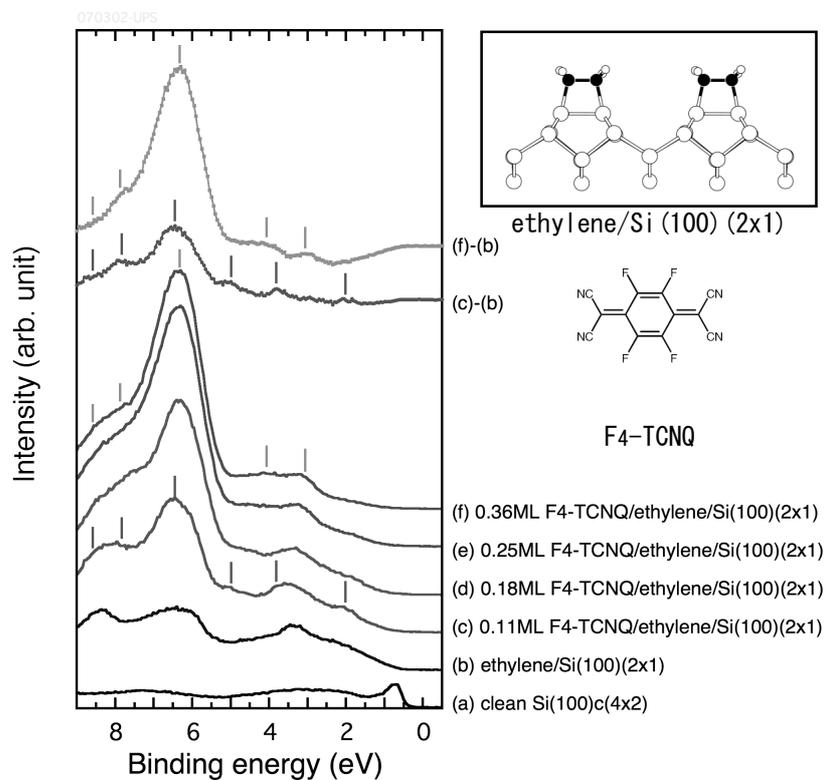


図1:F4-TCNQ/ethylene/Si(100)(2x1)表面の He-IUPS スペクトル.  
Inset は ethylene/Si(100)(2x1)と F4-TCNQ の構造モデルを示す

## 文献

- [1] J. Yoshinobu et al., J. Chem. Phys. **87** (1987) 7332.
- [2] M. Nagao et al., Surf. Sci. **513**(2002) 413.
- [3] M. Nagao et al., J. Am. Chem. Soc. **126** (2004) 9922.
- [4] W. Widdra, A. Fink, S. Gokhale, P. Trischberger, D. Menzel, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 4269.
- [5] U. Birkenheuer et al., J. Chem. Phys. **108** (1998) 9868.
- [6] T. L. Anderson et al., J. Phys. Chem. **97** (1993) 6577.
- [7] J. Blochwitz et al., Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 729.
- [8] W. Gao and A. Kahn, Org. Electr. **3** (2002) 53; W. Gao and A. Kahn, J. Appl. Phys. **94** (2003) 359.
- [9] N. Koch et al., Phys. Rev. Lett., **95** (2005) 237601.
- [10] S. Braun and W. R. Salaneck, Chem. Phys. Lett., **438** (2007) 259.

# 有機薄膜太陽電池における有機/金属電極界面の電子状態と電気特性の相関

櫻井岳暁<sup>(1)</sup>, 豊島晋<sup>(1,2)</sup>, 當摩哲也<sup>(2)</sup>, 斉藤和裕<sup>(2)</sup>, 加藤博雄<sup>(3)</sup>, 秋本克洋<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>筑波大学 大学院数理物質科学研究科

<sup>(2)</sup>産総研 太陽光発電研究センター

<sup>(3)</sup>弘前大学 理工学部

e-mail: sakurai@bk.tsukuba.ac.jp

有機/金属界面の電子状態は、有機電子デバイスの動作特性に大きな影響を及ぼすことが知られており、この界面特性を改善するためしばしば有機緩衝層(buffer 層)の挿入が行われる。中でも Bathocuproine(BCP : 図 1)は、有機薄膜太陽電池をはじめとするデバイスの代表的な buffer 層として用いられ、I-V 特性を改善する効果があると報告されている。ただし、その詳細な機構は未だ明らかでない。本研究では、BCP/金属界面の電子構造について紫外光電子分光(UPS)を用いて測定を行い、化学的相互作用が電子構造に与える影響を確認した。

図 2 に Au 上の BCP(a)と Ca 上の BCP(b)の UPS スペクトルを示す。Au, Ca 上ともに BCP が 50 Å のとき、BCP 本来の電子構造が観測された。しかし、Au 上とは異なり Ca 上の BCP では、膜厚が 50 Å 以下でフェルミ準位近傍に新たなエネルギー準位(界面準位)が観測された。この界面準位は Mg, Al, Ag においても同様に観測され、金属と BCP の化学的相互作用により生成したものと考えられる。一方、BCP/金属間に化学的相互作用のある場合 (Ag, Al, Mg, Ca) と無い場合 (Au, Cu) では、電子注入障壁高さに顕著な差が現れた。これは、界面準位の形成により BCP/金属界面で電荷移動が起こり、界面電位が変化したためと考えられる。従って、この界面準位の形成が有機/金属界面の電気的特性の改善に寄与するものと考えられる。

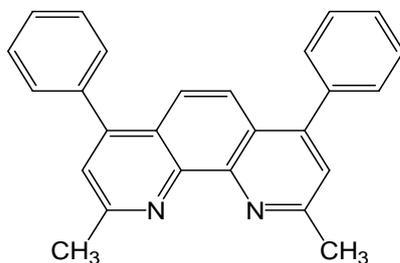


図 1 Bathocuproine (BCP)の分子構造

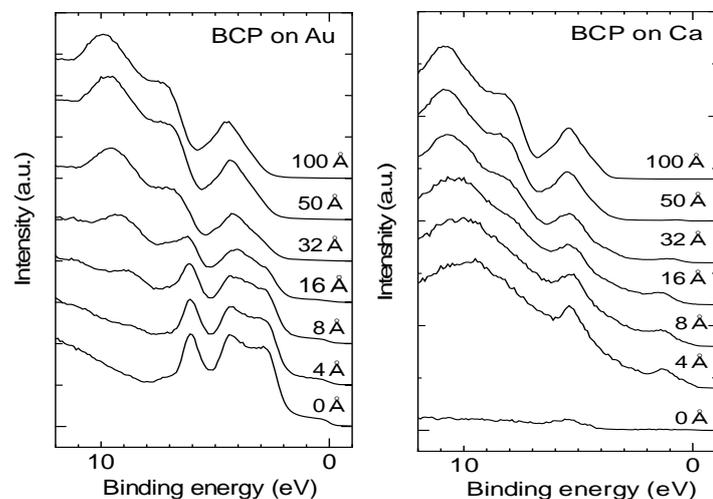


図 2 (a) BCP/Au (b) BCP/Ca 構造の UPS スペクトル

# エピタキシャル成長と角度分解光電子分光による 有機半導体の伝導機構の研究

島田敏宏

東京大学大学院理学系研究科化学専攻

e-mail: shimada@chem.s.u-tokyo.ac.jp

有機半導体中のキャリア伝導には、分子間の振動が大きな役割を果たすことが指摘されている。我々は、バンド分散の温度依存性からこの問題を定量的に明らかにするために、エピタキシャル成長した有機半導体薄膜の角度分解光電子分光の実験を進めている。有機半導体は単結晶成長が難しいこと、低温での導電性を確保するドーピング法が確立されていないことから、入手容易な単結晶基板の上にエピタキシャル成長させて試料を作成している。有機半導体は一般に結晶構造の対称性が低いため、対称性の高い基板表面上では多数の配向が等価になってしまう問題点があったが、我々が開発した微傾斜表面のステップバンチングを利用した方法により結晶の配向性をそろえることが可能になった。この方法をペンタセンに適用して単層膜の角度分解光電子分光を行った結果（図1）、低温で明瞭に観測されるスペクトルにおける構造が室温では失われることが明らかになった。

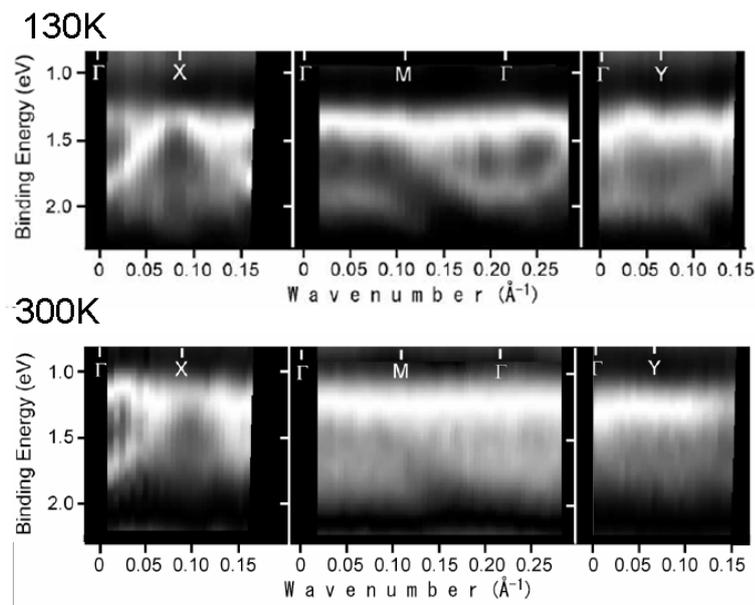


図1：ステップバンチングした $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  Bi-Si(111)表面にエピタキシャル成長した薄膜相ペンタセンの角度分解光電子分光（2回微分により濃淡画像化）

# 有機トランジスタ界面の解析と制御

庭野道夫

東北大学電気通信研究所

e-mail: niwano@riec.tohoku.ac.jp

有機トランジスタの歴史は、日本の研究者による 1986 年のポリチオフェン有機薄膜トランジスタ開発に始まる。しかしながら、長い間、有機トランジスタの性能は実用に程遠く、殆ど注目されてこなかった。大きな原因は有機材料のキャリア移動度の低さである。通常の有機半導体材料のキャリア移動度は、アモルファス状態で、アモルファスシリコン (aSi) と比べて数桁低く、単結晶の状態でも  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を越える程度であった。しかし、最近になって、有機半導体デバイスに対する期待は大きく膨らんでいる。その要因の一つは、有機トランジスタの移動度がかなり大きくなってきたことによる。欧米を中心とした研究グループから、単結晶あるいは薄膜結晶有機半導体材料を用いた高移動度トランジスタの報告が相次ぎ、シリコン、化合物半導体に続く新しい半導体材料として期待されるようになってきている。

有機トランジスタが注目されるもうひとつの要因は、有機材料が安価、軽量、フレキシブルである点である。このような特性を活かした有機系デバイスの開発研究が活発に行われつつあり、例えば、印刷プロセスを活用した有機デバイスは、大量生産、大面積化、低コスト化という製造面での利点が極めて大きいために、精力的に研究されている。

しかし、有機トランジスタは、その実用化に向けた取り組みと共に、デバイスの基礎、特に、動作機構やデバイス特性評価等について根本的な検討を加える必要がある。実際、有機トランジスタの問題点や今後解決すべき重大な課題が数多く指摘されつつあり、試作した有機デバイスの表面的な特性に惑わされることなく、その基礎をしっかり捉えなおすことが必要となっている。特に、電極界面や絶縁膜界面の解析や制御が必須であり、界面の制御法を確立することにより、有機トランジスタの今後の大きな発展が期待されると考える。

以上の観点から、有機トランジスタの電極界面の解析と制御法について、われわれのこれまでの研究結果を紹介しながら議論する。

# XAFSによる固体電解質燃料電池 (PEFC, SOFC) の電極反応機構の解明

内本喜晴

京都大学 大学院 人間・環境学研究科

uchimoto@chem.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

固体高分子形燃料電池(PEFCs)の低コスト化を目的として、近年 Pt 粒子の粒径を小さくし、Pt 重量あたりの表面積を増大させる取り組みがされている。しかし、いわゆる「粒子サイズ効果」により触媒活性が低下する可能性があり、未だ統一的な見解は得られていない。

本研究では、X線吸収分光法(XAS)により、種々の Pt 粒径を有する Pt 担持カーボン(Pt/C)触媒の Pt 粒径と電子構造および局所構造の関係を調べ、PEFC 起電反応に対する活性との相関について調べた。また、Pt 粒径と劣化挙動との相関についても考察した。

約 1.4 ~4 nm の種々の平均 Pt 粒径を有する Pt/C 触媒に対して、XAS 測定を行った。各触媒の電気化学測定は、電解質として 0.1 M HClO<sub>4</sub> 水溶液を用いた。CO ストリッピングボルタンメトリーで CO 酸化反応に対する活性を評価し、回転ディスク電極法により酸素還元反応(ORR)に対する対流ボルタンメトリーを行い、ORR 活性を調べた。各触媒の Pt-L<sub>III</sub> edge XANES より、粒径の減少にともなってブロードになっていることがわかる。これは Pt 粒径が減少すると Pt の 5d 軌道の空孔数が多くなることを示している。CO ストリッピングボルタモグラムの結果、Pt 粒径の減少につれて、CO 酸化反応の開始電位(約 0.7 V)が高電位側へシフトした。これは小さな Pt 粒子ほど CO 酸化反応活性が低いという過去の報告と一致する。XAS 結果との相関から、粒径による 5d 軌道の電子構造の違いにより、Pt と CO との結合力が異なり、CO 酸化反応に対する「粒子サイズ効果」が発現したと推察される。

劣化に関しては、走査電位範囲 0.6 - 1.2 V vs. RHE、300 mV sec<sup>-1</sup> の電位サイクルを所定回数行った。Pt の 5d 軌道空孔数、配位数、Pt-Pt 原子間距離およびデバワイラー(DW)因子を求めたところ、粒径 4.1 nm の触媒の電子・局所構造は 10,000 サイクルまでほとんど変化しなかったのに対し、粒径 1.4 nm の触媒は電位サイクル試験の初期で急激に、その後穏やかに変化し、最終的に大きな粒子の構造に近づいた。このことは、電位サイクル試験において Pt 触媒は Ostward 成長による溶解-再析出機構で粒径が肥大化し、劣化すると考えられる。

## 高分解能硬X線光電子分光：薄膜、表面層への応用

小林啓介<sup>(1)</sup>、池永英司<sup>(2)</sup>、金正鎮<sup>(2)\*</sup>、上田茂典<sup>(1)</sup>、山下良之<sup>(1)</sup>、吉川英樹<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> (独) 物質・材料研究機構

<sup>(2)</sup> (財) 高輝度光科学研究センター

\*現SAMSUNG ELECTRONICS CO. LTD.

e-mail:koba\_kei@spring8.or.jp

今日、非常に多種類の新機能性物質がデバイスへの応用を目指して研究されていて、その多くは薄膜、多層薄膜の形である。従来の光電子分光法はこれらの新しい薄膜材料の電子構造や化学結合状態を知るにはその表面敏感性のためにあまり役に立たない。これらの試料には信頼できる表面汚染除去法がなく、試料のその場準備は非常に限られた場合のみ可能である。SPring-8を中心に開発が進められてきた高分解能、高スループット硬X線光電子分光法 [1] は、検出深さが従来の光電子分光に比べて遙かに大きく、バルク敏感という特徴がある。従って、薄膜や埋もれた層、あるいはバルク試料の表面層付近での電子状態や化学結合状態を調べる目的にも非常に有用である。ここでは、薄膜試料への応用例として相変化メモリー材料である $\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$  (GST)、についての実験結果 [2] を紹介する。アモルファスー結晶相変化によってバンドギャップが変化するが、価電子帯全体の形はほとんど変わらない。実験結果に基づいて相変化のメカニズムを議論する。さらにGSTにおいては東芝グループにより、実際のデバイスに近い多層膜構造で、記録層の上に存在する絶縁物層のバンドギャップを通して記録層の価電子帯上端部のスペクトルが相変化に伴って変化することも観測されている。ZnOは青色一紫外レーザー、透明導電膜、電子素子としての新しい応用が期待されて、活発に研究が進められている材料である。しかるにZnO単結晶基板の物性が強い結晶面依存性を示すことが知られている。硬X線光電子分光によってZn極性面およびO極性面における表面層の電子状態の相違について述べ、さらにZnO系薄膜への応用についても紹介する。

謝辞 理研播磨研究所石川グループ、広島大学放射光化学研究センター、原子力機構の協力を感謝します。GST および ZnO は松下グループ、東北大八百グループとの共同研究です。

文献

[1] Keisuke Kobayashi, Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. A 547 (2005) 98-112

[2] Jung-Jin Kim, et al, Phys. Rev. B76, 115124 (2007)

# *In situ* 角度分解光電子分光による $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の電子状態

近松彰<sup>(1)</sup>、組頭広志<sup>(1,3)</sup>、藤森淳<sup>(2)</sup>、尾嶋正治<sup>(1,3)</sup>

<sup>(1)</sup>東京大学大学院工学系研究科

<sup>(2)</sup>東京大学大学院理学系研究科

<sup>(3)</sup>JST-CREST

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

ペロブスカイト型 Mn 酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) は、ホールドーピングや圧力により巨大磁気抵抗効果や金属-絶縁体転移等の特異な物性を示すため、盛んに研究が行われている。これらの特異物性を解明するためには、電子状態のドーピング量、バンド幅といった電子論的パラメーター依存性に関する知見を得ることが必要不可欠となる。そこで、ドーピング量・(基板) 圧力の異なる LSMO 単結晶薄膜をレーザー分子線エピタキシー法で作製し、その *in situ* 角度分解光電子分光 (*in situ* ARPES) 測定を行った。

図1に*in situ* ARPESスペクトルより決定したLSMO  $x = 0.1 \sim 0.4$  / $\text{SrTiO}_3$  (STO) 薄膜、及びLSMO  $x = 0.4$  / $\text{LaAlO}_3$  (LAO) 薄膜のバンド構造 ( $\Gamma$ -X方向) を示す。LSMO  $x = 0.4$  /STO薄膜で明瞭に観測されているMn  $3d(3x^2-r^2)$  majority bandに基づくエレクトロンポケットが、ホールの減少に伴って徐々に消失していくことが明らかになった (図1(d)  $\rightarrow$  (a)) [1]。また、このエレクトロンポケットは、圧縮応力を受けたLSMO  $x = 0.4$  /LAO薄膜においても消失する様子が明瞭に観測された (図1(e))。これらの結果は、フェルミ準位近傍におけるMn  $3d_{eg}$ 状態のスペクトル強度移動に伴った擬ギャップあるいはギャップ形成が、LSMOの金属-絶縁体転移の起源であることを示している。

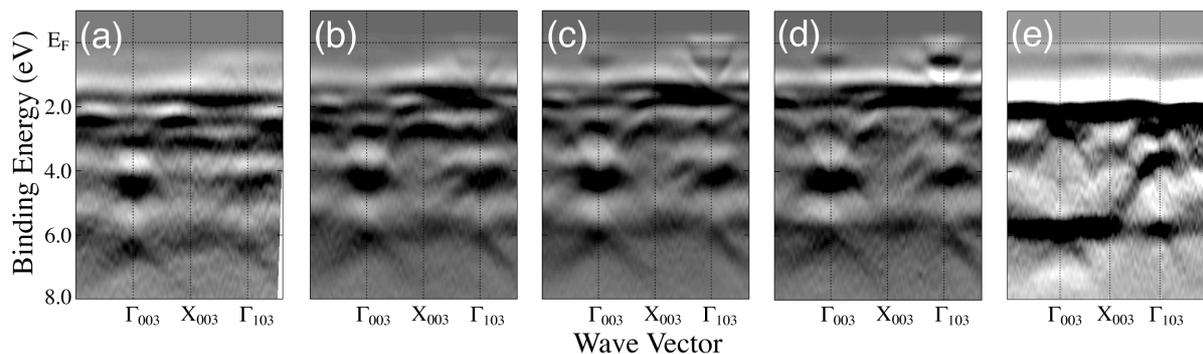


図1: *In situ* ARPES スペクトルより決定した LSMO (a)  $x = 0.1$ 、(b)  $x = 0.2$ 、(c)  $x = 0.3$ 、(d)  $x = 0.4$  /STO 薄膜、(e) LSMO  $x = 0.4$  /LAO のバンド構造 ( $\Gamma$ -X 方向)。図の黒い部分がエネルギーバンドに対応する。

## 【謝辞】

本研究は、和達大樹、摩庭篤、浜田典昭、Mikk Lippmaa、小野寛太、川崎雅司、鯉沼秀臣の各氏との共同研究である。

## 【文献】

[1] A. Chikamatsu *et al.*, Phys. Rev. B Rapid Commun., *in press.*

## In-“1×1”/Si (111)の高分解能角度分解光電子分光

田子豊、Sun Yujie、菅原克明、相馬清吾、佐藤宇史、高橋隆  
東北大学大学院理学研究科

e-mail: [y.tago@arpes.phys.tohoku.ac.jp](mailto:y.tago@arpes.phys.tohoku.ac.jp)

Si(111)表面に In を蒸着すると、蒸着量に応じて多様な超格子構造が形成される。In を 1-2 原子層蒸着した領域で形成される In-“1×1”構造は、1 2 回対称性の LEED スポットを示すことが知られているが、その解釈について論争があり [1, 2]、この系の電子構造と結晶構造を理解する上での妨げとなっている。一般にこのような半導体上の金属の超格子構造におけるフェルミ準位近傍の電子状態は薄膜の超格子構造の対称性を反映すると考えられ、その点において超格子構造のバンド構造を直接観測できる ARPES はその対称性を議論できる点で非常に有効である。今回我々は、In-“1×1”/Si(111) 薄膜を作成して高分解能 ARPES を行い、フェルミ準位近傍のバンド構造及びフェルミ面を決定した(図 1、図 2)。本発表では決定したフェルミ面構造から現在提案されているモデルの妥当性について議論する。

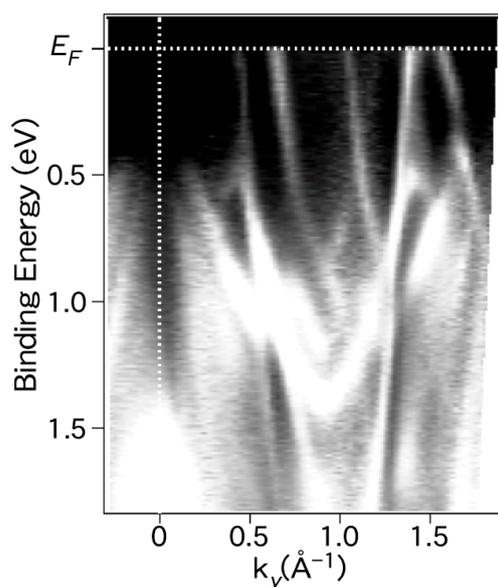


図 1 In-“1×1”/Si(111)の  $k_y$  方向における光電子強度を波数とエネルギーの関係としてプロットしたもの。図の明るい部分がバンドに対応する。

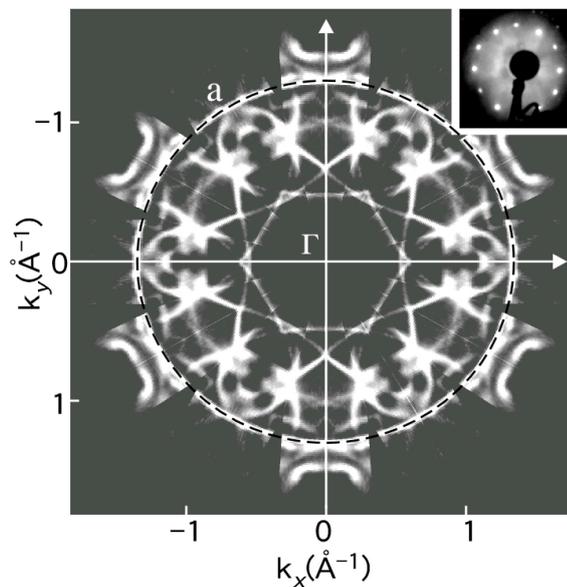


図 2 In-“1×1”/Si(111)のフェルミ準位における光電子強度。点線 a は強度の強い自由電子的な円形の構造を示すガイドライン。挿入図は LEED スポット。

文献

[1] J. Kraft *et al.*, Surf. Sci. **340**, 36 (1995).

[2] A. Pavlovska *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 2478 (2002).

## 三次元 XAFS 法を用いた有機薄膜研究の可能性

雨宮健太<sup>(1,2)</sup>, 佐古恵理香<sup>(1)</sup>, 宮脇淳<sup>(3)</sup>, 阿部仁<sup>(3,4)</sup>, 酒巻真粧子<sup>(5)</sup>

<sup>(1)</sup>高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

<sup>(2)</sup>JST-CREST

<sup>(3)</sup>東京大学大学院理学系研究科

<sup>(4)</sup>日本学術振興会特別研究員(DC1)

<sup>(5)</sup> 千葉大学大学院融合科学研究科

e-mail: kenta.amemiya@kek.jp

我々はここ数年、主に金属薄膜(特に磁性薄膜)について、表面・界面・内部層といった深さ方向に異なった部分からの XAFS スペクトルを分離する、深さ分解 XAFS 法を開発してきた[1]。これは、右図のように、電子の実効的な脱出深度が、その出射角( $\theta_d$ )によって異なることを利用したものであり、原子層レベルの深さ分解能を確認している。これまでは主に XMCD を用いて磁気構造を調べてきたが、その測定原理から考えて、この手法を有機薄膜に応用することも可能なはずであり、XAFS の偏光依存性を利用すれば、例えば分子の配向が深さ方向にどのように変化しているかを明らかにすることができると考えられる。

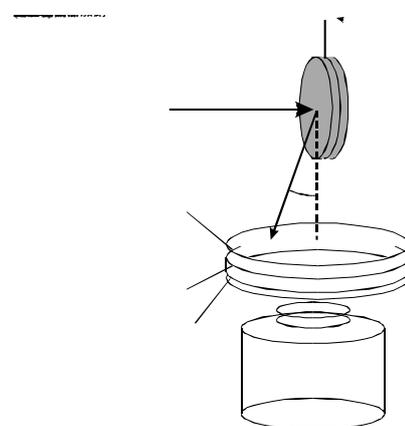


図 1 深さ分解 XAFS 測定  
のセットアップ

さらに最近、深さ分解 XAFS 法に加えて、入射 X 線をマイクロビーム化し、試料を掃引することによって、三次元的に任意の位置で XAFS スペクトルを得られる、「三次元 XAFS 法」の開発を行っている。現在得られているスポットサイズは、3-5  $\mu\text{m}$  であるが[2]、2008 年には 1  $\mu\text{m}$  程度を実現したいと考えている。

当日は、これまでに開発してきた深さ分解 XAFS 法およびマイクロビーム光学系を用いて得られた結果を紹介し、三次元 XAFS 法を有機薄膜に応用する場合に期待されることや、実際上の問題点などについて議論する。

文献

[1] K.Amemiya, *et al.*, Phys. Rev. B 72 (2005) 201404(R); Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 936.

[2] K.Amemiya, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 3640.

# 軟 X 線を用いた有機・生体分子薄膜のナノ構造解析

馬場祐治, 関口哲弘, 下山 巖, 本田充紀, 平尾法恵, J. Deng

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門

e-mail: baba.yuji@jaea.go.jp

有機分子や生体分子デバイスの機能は、界面の化学結合状態、分子の配向、表面拡散などに依存する。これらの情報をナノスケールで計測する目的で、軟 X 線領域の放射光 ( $h\nu$ : 1.8 keV-4 keV) と光電子顕微鏡(PEEM)を組み合わせた顕微 XAFS を立ち上げたのでその概要と、それを用いたナノスケールの化学結合状態 (原子価状態) 観察および有機分子の表面拡散のその場観察結果について報告する。PEEM は、試料表面に軟 X 線領域の放射光を照射し、表面の局所部から放出される光電子を拡大して結像する投影型を用いた。試料には Si-SiO<sub>x</sub>、Si-SiN<sub>x</sub> およびフタロシアニン化合物(SiPcCl<sub>2</sub>, etc.) 蒸着膜のマイクロパターン (7.5 × 7.5 μm) を用いた。金表面に蒸着した SiPcCl<sub>2</sub> の Si K-吸収端の XAFS スペクトルの偏光依存性から (図 1(b)), SiPcCl<sub>2</sub> 分子は表面に対して 20° の傾きで堆積することがわかった。図 1(a)に示した PEEM 像の A,B 各点における輝度の放射光エネルギー依存性を(c),(d)に示す。

これより、A 点が金、B 点が SiPcCl<sub>2</sub> であることがわかる。図 1(e)は、加熱による PEEM 像の変化である。室温付近では明瞭な 3 次元構造すなわち Volmer Weber モードによる成長が認められるが、240 から表面拡散が始まる。この温度では 2 次元成長すなわち van der Merve モードへ変化すると考えられる。各点の輝度の放射光エネルギー依存性より求めた電子構造や分子配向から、分子の表面拡散機構を議論する。

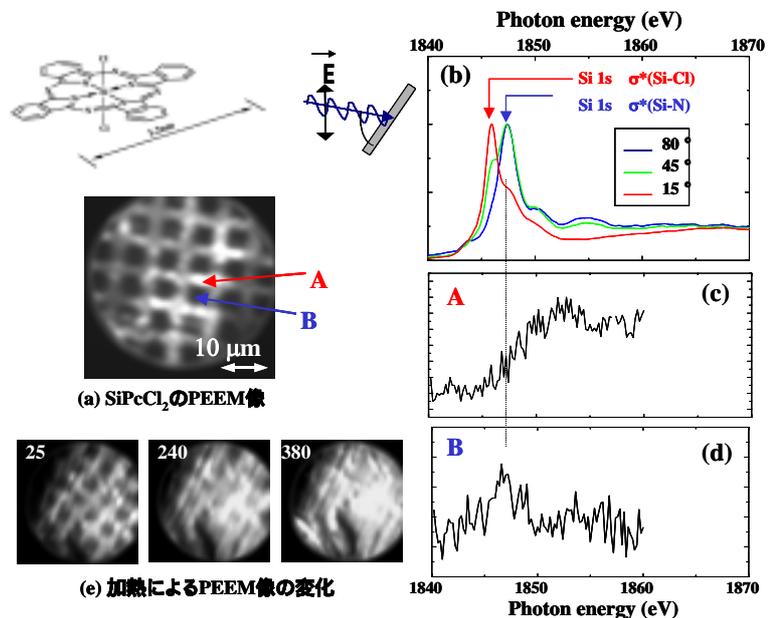


図 1: シリコンフタロシアニン蒸着膜の PEEM 像と顕微 XAFS スペクトル

# Bi 系高温超伝導体の電子状態の光電子・ オージェ電子回折・X線吸収分光による深さ分解解析

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

<sup>(1)</sup>奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科

<sup>(2)</sup>CREST-JST, <sup>(3)</sup>JASRI/SPring-8

<sup>(4)</sup>名古屋大学エコトピア科学研究所

e-mail: s-chika@ms.naist.jp

光電子立体写真や Auger 電子回折法を用いると表面での立体的な構造解析を元素選択的に行うことができる。図 1 は左右の円偏光を用いて得た Bi2201 Cu3*p* 光電子放出強度角度分布(PIAD)パターンである。パターンの中心の前方散乱ピーク(FFP)は立体写真の視差角シフトに対応する円二色性を示し、励起された Cu 原子の[001]方向にある Bi によるものであることがわかった。

次に図 2 に Bi2212 の(a)Cu LMM Auger パターン (b) Auger パターンの中心の FFP の *a*, *b* 軸方向の断面を示す。この中心の FFP は *b* 軸方向に沿って伸びていることが解る。この異方性は鉛ドーピングにより変調構造を抑制した Bi2201 より、Bi2212 に顕著に見られることから BiO 面に現れる変調構造によるものと考えた。この実験結果より Cu から見た Bi の位置の変位は約 0.4Å と見積もられ、A. Yamamoto らの中性子リートベルト解析による変位の値、約 0.5Å とほぼ一致した。

また Auger 電子パターンと Cu L 吸収端 X-ray absorption near-edge structure (XANES) を組み合わせ、Bi 系高温超伝導体の深さ方向の電子状態(伝導帯)の構造について解析した。Auger 電子パターンの観測により、表面の結晶性の良し悪しを見分け、結晶性の悪い箇所では XANES スペクトルに出射角依存性が見られた。最表面では O が抜けて Cu が還元されていることがわかった。

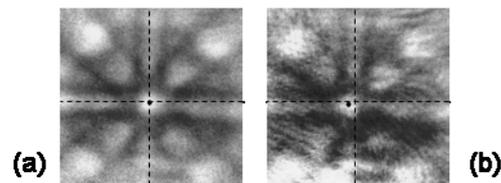


図 1 (a) 左回り、(b) 右回りの円偏光を用いて得た Bi2201 Cu3*p* PIAD パターン (原子立体写真)

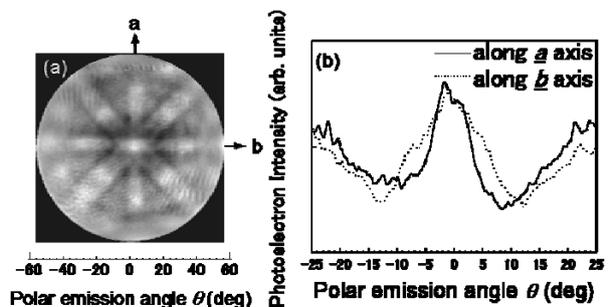


図 2 Bi2212 の(a) Cu LMM Auger パターン (b) Auger パターンの中心の FFP の *a*, *b* 軸方向の断面

# ポスター発表要旨

## Ag(100)上に作成した TiO(100)超薄膜の角度分解光電子分光

立教大理<sup>1)</sup>、東工大院理工<sup>2)</sup>

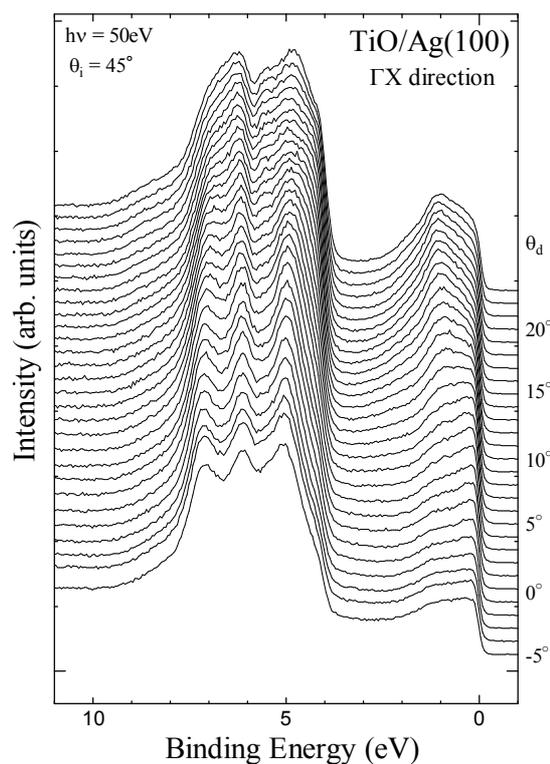
金子誉<sup>1)</sup>、田中優<sup>1)</sup>、枝元一之<sup>1)</sup>、小澤健一<sup>2)</sup>

TiO は、高融点、高硬度でかつ金属的伝導性を有する物性的に興味深い物質であり、実用的にも抗拡散バリア、ガスセンサー等への応用が期待されている。しかし、単結晶の合成が難しいために、その物性についてはほとんど解明されていない。近年、我々は Ag(100)上に  $10^{-8}$  Torr 以下の酸素雰囲気下で Ti を蒸着することにより、TiO(100)薄膜を作成しうることを見出した[1]。本研究は、ARPES 測定を行うことにより、Ag(100)上の TiO(100)薄膜の電子状態を解明することを目指したものである。

実験は、高エネルギー加速器研究機構 PF の BL-1C において行った。TiO 薄膜の作成は、 $3.0 \times 10^{-9}$  Torr の酸素雰囲気中で金属 Ti を飛散させ、その後  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  で加熱することによって行った。作成した薄膜の膜厚は AES により 1.2 ML と見積もった。

Fig.1 は、1.2ML の TiO 薄膜における  $\bar{\Gamma}X$  方向に関する ARPES の検出角依存測定結果を示したものである。4 - 6 eV のピークは TiO 価電子帯が基板の Ag 4d バンドと重なって測定されたものである。フェルミ準位直下と 7 eV 付近に、それぞれ Ti 3d の部分的な占有、O 2p によるピークが見られる。それぞれのピークは、 $\bar{\Gamma}X$  方向に関して、 $(1 \times 1)$  として矛盾のない分散をしており、TiO 薄膜は、Ag 基板上に NaCl 型の結晶構造を持ってエピタキシャル的に成長していると考えられる。Ti 3d バンドは入射光エネルギーによらず、鋭い Fermi エッジを示し、理論の予測どおり TiO は金属的伝導バンドを有することがわかった。

[1] H. Kaneko et al., Solid State Commun. 142 (2007) 32.



# $(\text{SrTiO}_3)_{1-x}(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3)_x$ 混晶薄膜の電子状態解析

高石 理一郎<sup>(1)</sup>, 簗原 誠人<sup>(2)</sup>, 堀場 弘司<sup>(1),(3)</sup>, 組頭 広志<sup>(1),(3)</sup>, 藤田 誠<sup>(1)</sup>,  
尾嶋 正治<sup>(1),(3)</sup>, Mikk Lippmaa<sup>(4)</sup>, 川崎 雅司<sup>(3),(5)</sup>

<sup>(1)</sup>東京大学大学院工学系研究科

<sup>(2)</sup>東京大学大学院総合文化研究科

<sup>(3)</sup>JST-CREST

<sup>(4)</sup>東京大学物性研究所

<sup>(5)</sup>東北大学金属材料研究所

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

1.はじめに ハーフメタルである $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  (LSMO) は $\text{SrTiO}_3$  (STO)とヘテロ接合を作製することにより、極めて大きなトンネル磁気抵抗(TMR)比を持ったTMR素子への応用が期待されている。しかしながら、実際のLSMO/STO TMR素子では予測されるTMR比よりもはるかに小さな値しか示さず、その原因としてLSMO-STO界面でのdead layer の存在が示唆されてきた。これまで我々はLSMO-STO ヘテロ界面について放射光光電子分光を行い、その界面領域がLSMO とSTO との「混晶」の様な振る舞いを示すことを見出ししている。そこでより詳細な知見を得るために $(\text{STO})_{1-x}(\text{LSMO})_x$  (LSMT)混晶薄膜を作製し、電子状態の比較を行った。

2.実験 実験にはKEK-PF BL-2C に設置したコンビナトリアルレーザーMBE + *in situ*光電子分光複合装置を用いた。STO基板にLSMT 薄膜 ( $x = 0.1, 0.25, 0.5$ ) を作製し、その場 (*in situ*)放射光光電子分光測定を行った。

3.結果と考察 図1にLSMT 薄膜の価電子帯光電子スペクトルを示す。 $x$  が増加するにつれてMn 3d に由来するピークが増大する様子が見られた。各薄膜のスペクトルはLSMOとSTOスペクトルとの線形結合では再現できず、その理由として組成比 $x$ の減少に伴い、O 2p軌道とMn 3d軌道とのエネルギー差が減少したためと考えられる。同様の結果はLSMO-STOヘテロ界面においても観測された。

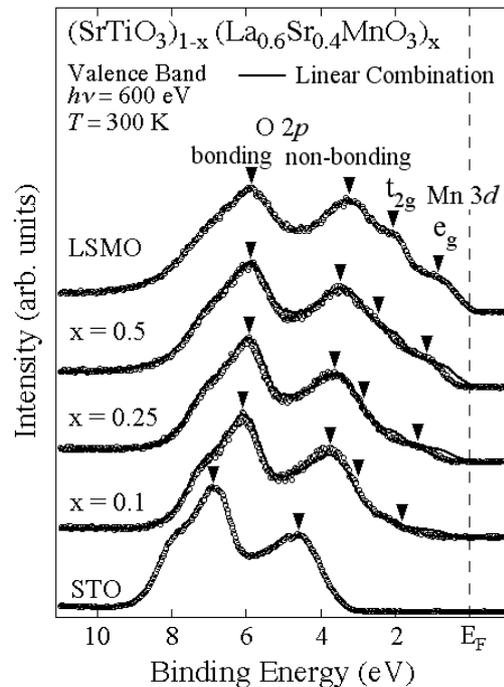


図1  $(\text{SrTiO}_3)_{1-x}(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3)_x$  混晶薄膜の価電子帯スペクトル

## Tl/Si(111)-(1×1)表面の電子構造

今井彩子<sup>(1)</sup>, P.E.J. Eriksson<sup>(2)</sup>, 宮本幸治<sup>(3)</sup>, 木村昭夫<sup>(3)</sup>,  
生天目博文<sup>(4)</sup>, 谷口雅樹<sup>(3)</sup>, 上野信雄<sup>(5)</sup>, R.I.G. Uhrberg<sup>(2)</sup>, 坂本一之<sup>(5)</sup>

<sup>(1)</sup>千葉大学大学院自然科学研究科

<sup>(2)</sup>IFM, Linkoping 大学

<sup>(3)</sup>広島大学大学院理学研究科

<sup>(4)</sup>広島大学放射光科学センター

<sup>(5)</sup>千葉大学大学院融合科学研究科

e-mail: ayako\_imai@graduate.chiba-u.jp

非磁性体物質であるにもかかわらず、表面における空間反転対称性の破れに起因して表面電子バンドがスピン分裂する Rashba 効果は、低次元物性としての興味とともにスピントロニクスへの応用が期待される。この Rashba 効果は半導体ヘテロ構造などで報告されているが、清浄金属表面においてはスピン分裂が小さいためにこれまで明確に観測することが出来なかった。最近、軽元素 Ag 原子基板に重元素 Bi 原子を吸着させた合金表面において、金属単結晶表面に比べ巨大なスピン分裂を有する表面電子バンドの存在が報告された[1]。軽元素 Si 表面上に重元素 Tl を吸着させた系も同様のスピン分裂が期待される系である。そこで我々は、Si(111)表面上に Tl を 1ML 吸着させて形成する Tl/Si(111)-(1×1)表面の電子構造を求めたので報告する。図 1 は角度分解光電子分光より求めた Tl/Si(111)-(1×1)表面の電子構造である。K 点付近でスピン軌道相互作用由来と考えられる分裂したバンドが観測できる。本講演では、スピン分解光電子分光の結果も示し、この分裂をより詳細に議論する。

### 文献

[1] Christian R. Ast, *et al.*, Phys. Rev. Lett.

98,186807 (2007)

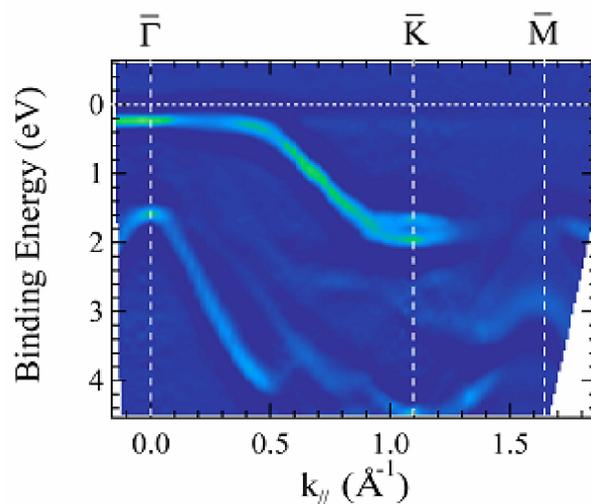


図 1 Tl/Si(111)-(1×1)表面の電子構造

## ZnO 極性面上の Cu クラスターの電子状態

大場由香子<sup>(1)</sup>, 枝元一之<sup>(1)</sup>, 小澤健一<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>立教大学理学部

<sup>(2)</sup>東京工業大学院理工学研究科

e-mail: edamoto@rikkyo.ac.jp

金属をナノメートルサイズの粒子にすると、本質的にバルクとは異なる触媒活性を持たせることが出来る。その原因としては、クラスター化による金属自体の物性変化といったサイズ効果や、クラスターと担体との相互作用に起因する担持効果などが挙げられる。特に後者に関しては、クラスターと担体表面での電荷移動が触媒活性の発現に重要な役割を果たす、ということが示唆されている [1]。Cu/ZnO 触媒は、メタノール合成などの代表的な工業触媒であり、Cu はナノメートルサイズの微粒子として利用されている。ナノメートルサイズの Cu クラスターの電子状態はバルクとは異なり、さらに担体である ZnO 表面の原子構造や原子組成に大きく依存するであろうと予測でき、大変興味を持たれる。単結晶 ZnO の代表的低指数表面に(0001)があり、これには Zn 終端と O 終端の極性面がある。そこで、2つの ZnO 極性面において、表面と Cu クラスターの相互作用にどのような違いがあるかについて、角度分解光電子分光法(ARPES)を用いて検証した。

下図は、Zn 終端面と O 終端面それぞれの Cu 被覆率に依存した Normal Emission スペクトルである。表面の原子組成に依存して、Cu 吸着に伴うバンドベンディングや仕事関数の変化の大きさ、Cu 3d バンドの構造の違いなどが見られた。これにより、表面の状態によって担持クラスターの電子状態が影響されることがわかった。

[1] R. Meyer, C. Lemire, Sh.K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund: Gold Bulletin. 2004, 37/1-2, 72

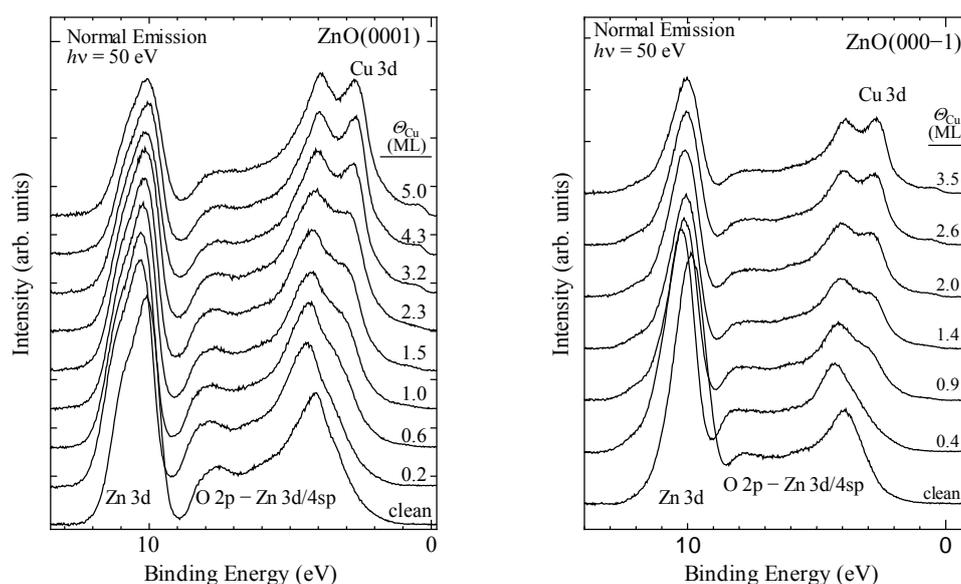


Fig. 1 Cu 被覆率に依存した ZnO 極性面上の normal emission スペクトル変化 : ZnO(0001)Zn 終端面(左図)、ZnO(000-1)O 終端面(右図)

# 放射光光電子分光による Hf 系ゲート絶縁膜 X 線照射時間依存性の解析

谷村龍彦<sup>(1)</sup>、豊田智史<sup>(1)</sup>、組頭広志<sup>(1),(2)</sup>、尾嶋正治<sup>(1),(2)</sup>、  
池田和人<sup>(3)</sup>、劉 国林<sup>(3)</sup>、劉 紫園<sup>(3)</sup>、臼田宏治<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup>東京大学工学部

<sup>(2)</sup>JST-CREST

<sup>(3)</sup>STARC

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

high-*k* ゲート絶縁膜は従来の SiO<sub>2</sub> 膜と比較して一般にバンドギャップが小さいため、より厳密なバンドオフセットの決定が必要となる。光電子分光は極薄膜のバンドオフセット評価に有力な実験手法となるが、測定のために X 線を照射することでスペクトルのピーク位置がシフトするという問題が報告されている。正確なバンドオフセットの決定にはこの影響を取り除くことが必要不可欠である。そこで、放射光を用いて、Hf 系ゲート絶縁膜の光電子分光スペクトルにおける X 線照射時間依存性について調べたので報告する。

放射光光電子分光により、high-*k* ゲート絶縁膜 HfO<sub>2</sub>、HfSiO、HfSiON の内殻準位光電子スペクトル、および Si 基板の内殻準位光電子スペクトル照射時間依存測定を行った。このとき、試料への補償電流（試料電流）も同時に測定した。また、価電子帯スペクトル、X 線吸収スペクトルを測定し、これらの薄膜のバンドオフセットを評価した。

X 線照射時間依存測定の結果を図 1 に示す。試料によってシフトの量や飽和する速さなど変化の様子は異なるが、定性的には照射直後高結合エネルギー側にシフトした後、低結合エネルギー側にシフトするという傾向がある。これらのシフトから見積もった high-*k* ゲート絶縁膜試料の価電子帯オフセットの変化を調べたところ、個々の試料において X 線照射により数 100 meV の決定誤差が生じることが分かった。補正の有無がトンネル効果によるリーク電流に与える影響のシミュレーションでは、シフトの大きい HfSiON/Si においてリーク電流の大きさに最大で 2 桁の違いが生じるという結果が得られた。このように、ゲート絶縁膜の絶縁性を正確に見積もるには、バンドオフセット決定の際照射時間依存性の影響を排除する必要があることを見出した。

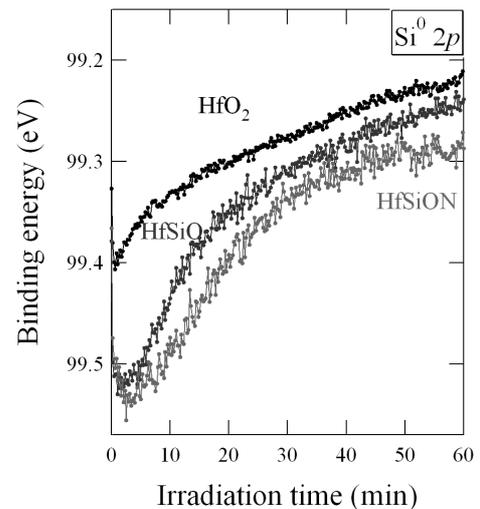


図 1 Si<sup>0</sup> 2p<sub>3/2</sub> 結合エネルギーの X 線照射時間依存性

# 電子ドーピング系高温超伝導体のアニールによる電子構造変化

池田正樹<sup>(1)</sup>，吉田鉄平<sup>(2)</sup>，橋本信<sup>(2)</sup>，工藤諭<sup>(1)</sup>，藤森淳<sup>(1),(2)</sup>，  
久保田正人<sup>(3)</sup>，小野寛太<sup>(3)</sup>，加賀義弘<sup>(1)</sup>，笹川崇男<sup>(1),(4)</sup>，高木英典<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>東京大学大学院新領域創成科学研究科

<sup>(2)</sup>東京大学大学院理学系研究科

<sup>(3)</sup>高エネルギー加速器研究機構

<sup>(4)</sup>東京工業大学応用セラミックス研究所

e-mail: m\_ikeda@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

ホールドーピング系高温超伝導体では、超伝導を引き起こすためには元素置換によりホールをドーピングするだけだが、電子ドーピング系高温超伝導体では、元素置換に加え、還元雰囲気でのアニールを行う必要がある。アニールによる効果は、酸素を除去し、より多くの電子をドーピングするためのものだと考えられていたが、近年のラマン分光や中性子散乱実験からは、アニールにより  $\text{CuO}_2$  面の disorder が小さくなること、また不純物相が生じて相分離が起こることが明らかになってきた [1]。しかし、なぜ超伝導を引き起こすためにアニールが必要であるのかという問題は未解決のままである。そこで、波数分解した電子状態を直接観測できる角度分解光電子分光により、アニール前後の  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  の電子構造の変化を観測した。

図 1 に、 $(\pi, 0)$  付近及びノード付近のエネルギー分布曲線を示す。 $(\pi, 0)$  付近ではアニール前後の試料は共にギャップが閉じていたが、ノード付近ではアニール前の試料ではエネルギーギャップが開いており、アニール後の試料では閉じている様子が観測できた。これは、アニールにより反強磁性の効果が弱くなっていることを示唆しており、光学測定の結果とも一致した [2]。当日はこれらについて詳細に議論する予定である。

文献

[1] H. J. Kang *et al.*,  
Nature Materials. **6**,  
224 (2007).

[2] Y. Onose *et al.*,  
Phys. Rev. Lett. **82**,  
5120 (1999).

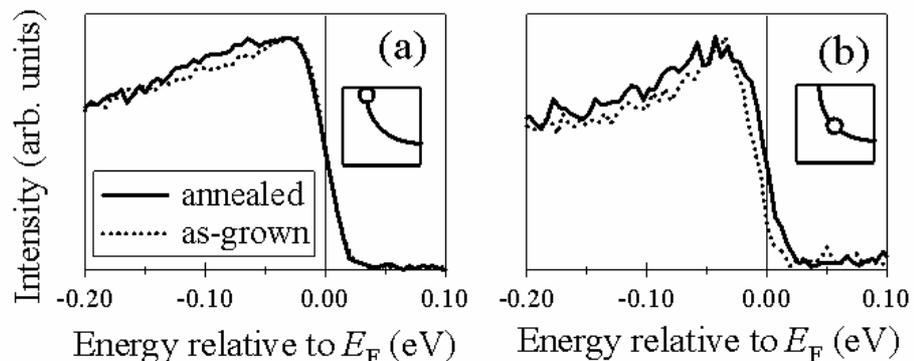


図 1.  $(\pi, 0)$  付近 (a)、及びノード付近 (b) のエネルギー分布曲線.

# Ni<sub>2</sub>P(0001)表面の角度分解光電子分光

立教大理<sup>1)</sup>, 東工大院理工<sup>2)</sup>

猪俣裕幸<sup>1)</sup>, 中台康博<sup>1)</sup>, 枝元一之<sup>1)</sup>, 小澤健一<sup>2)</sup>

## 1. 目的

近年、ガソリンや軽油に含まれる硫黄・窒素分が与える環境問題が深刻となっている。そこで、原油からガソリンなどへの精製過程で行なう水素化脱硫反応(HDS)や水素化脱窒素反応(HDN)における触媒が注目されている。現在、この触媒反応では主にPt、Pd系の触媒が用いられているが、最近これに代わるものとして金属リン化合物が見出された。中でも工業的に安価で高活性であるNi<sub>2</sub>Pが特に注目を浴びている。Ni<sub>2</sub>Pの触媒反応を調べるに当たり、表面の電子状態についての知見を得ることが必要とされる。本研究は、Ni<sub>2</sub>P(0001)表面の電子状態とその酸素吸着による変化を、光電子分光法を用いて明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験

実験は、KEK・PF, BL-1CでARPES-IIを用いて行なった。Ni<sub>2</sub>P(0001)清浄表面はAr<sup>+</sup>スパッタ(3 kV、30 min)と600°Cアニール(5 min)を繰り返すことにより得た。

## 3. 結果

Fig. 1 に清浄表面における価電子帯スペクトルを示した。0~3 eVのところNi 3dとP 3pの混成バンドが観測される。ピーク位置は入射光のエネルギーに依らず、フェルミ準位での立ち上がりが観測される。この特徴はNi<sub>2</sub>Pの金属的性質を示している。7.5 eVピークは、 $h\nu = 68\sim 69$  eVに極大があり、これはNi 3p→3d励起による共鳴に同定される。これよりこのピークは二正孔束縛状態に起因するものであることがわかる。 $h\nu = 70$  eV以上ではオーজেピークが分離する。

表面に酸素を吸着させた前後のP 2pとNi 3p内殻準位のスペクトルを比べると、Ni 3pの強度は弱まるだけであったが、P 2pでは表面シフト成分が高結合エネルギー側にシフトした。このことから、(0001)表面ではP原子が第一層にあり、酸素がPと結合していると考えられる。

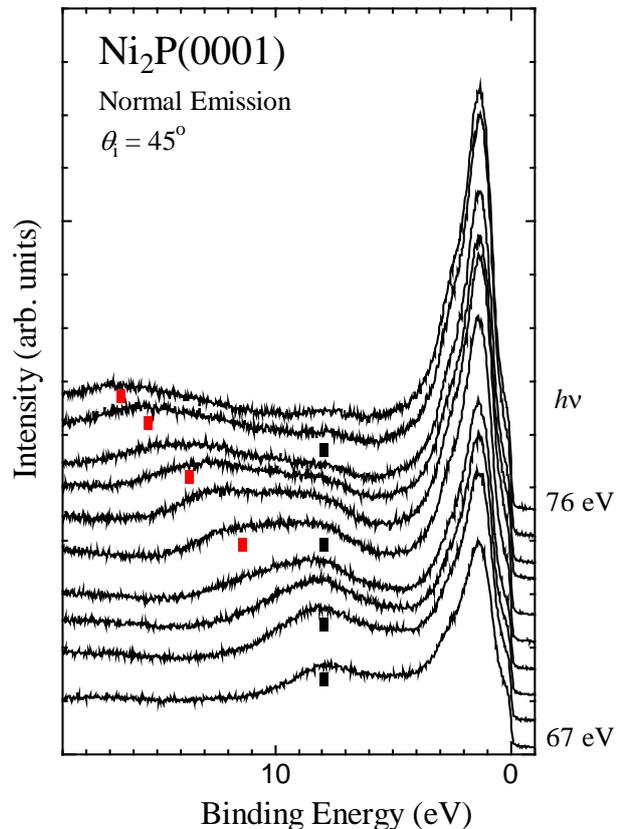


Fig.1 価電子帯スペクトルの入射光エネルギー依存。

# 放射光光電子分光による極薄 SiO<sub>2</sub> 膜の放射光照射時間依存性

豊田智史<sup>(1)</sup>、岡林潤<sup>(1)</sup>、組頭広志<sup>(1,2)</sup>、尾嶋正治<sup>(1,2)</sup>、劉国林<sup>(3)</sup>、  
劉紫園<sup>(3)</sup>、池田和人<sup>(3)</sup>、臼田宏治<sup>(3)</sup>

<sup>1</sup>東大院工、<sup>2</sup>JST-CREST、<sup>3</sup>STARC

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

ULSI 用極薄 Si ゲート酸化膜の開発にとって、薄膜特有の物性を原子スケールで理解することがますます重要となってきた。光電子分光法は表面、界面の電子状態を原子スケールで探るのに最適な手法であるが、膜中へのキャリア捕獲により測定中にピーク位置が時間変化するという問題が避けられない。しかしこの X 線照射時間依存性を詳細に調べることで、非接触でトラップ電荷に関する情報が得られる[1]。そこで今回、放射光光電子分光により、SiO<sub>2</sub> 膜における Si 2p スペクトルの照射時間・膜厚依存性を系統的に評価した。

KEK-PF BL-2C にて軟 X 線を光源とした光電子分光により、極薄 SiO<sub>2</sub> 膜における Si 2p スペクトルの X 線照射時間依存性を測定した。極薄 SiO<sub>2</sub> 膜は乾燥酸素雰囲気中 850°C で形成し、膜厚は 1.0–5.0 nm である。各膜厚の試料における Si 2p スペクトルを 1 スキャンずつ測定し、ピークシフトの時間変化を詳しく調べた。

図 1 に 1.2 nm 厚 SiO<sub>2</sub> 膜における Si 2p スペクトルの X 線照射時間依存性を示す。Si 基板ピーク(Bulk)および SiO<sub>2</sub>

ピーク(Oxide)が X 線照射時間とともに低結合エネルギー側にシフトしている様子が明瞭に分かる。Si 基板ピークの低エネルギー側へのシフトは、電子トラップの存在を示唆するものと思われる[1]。しかし、膜厚依存性の振る舞い等から電子トラップモデルで単純に説明できる現象ではなく、仕事関数の変調効果も含まれることが分かった。

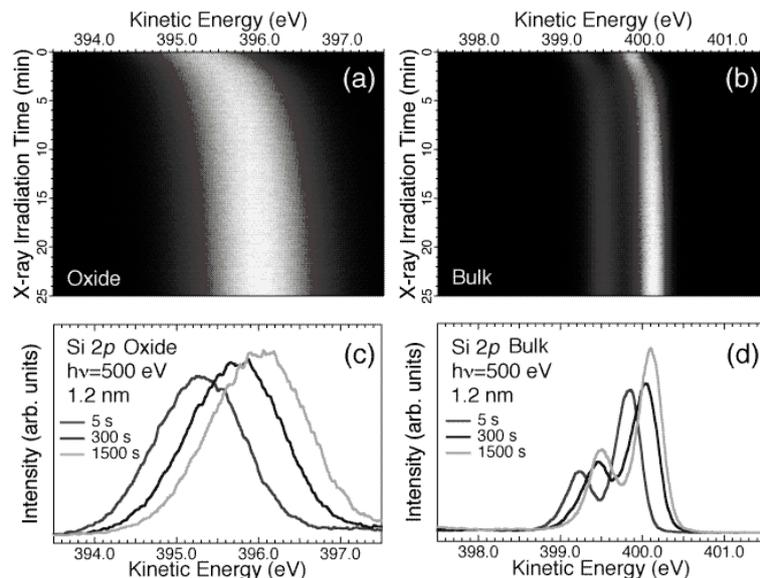


図 1. SiO<sub>2</sub> 膜における Si 2p スペクトル放射光照射時間依存性

[1] A. Y. Hagimoto *et al.*, Appl. Phys. Lett. **74**, 2011 (1999), *ibid* **77**, 4175 (2000).

## 硬 X 線光電子分光による IT0/*p*-GaN 界面の解析及びその電気特性

豊島安志<sup>(1)</sup>、堀場弘司<sup>(1,6)</sup>、太田実雄<sup>(2)</sup>、藤岡洋<sup>(2)</sup>、尾嶋正治<sup>(1,6)</sup>、  
三木久幸<sup>(3)</sup>、竹田幸治<sup>(4)</sup>、斎藤祐児<sup>(4)</sup>、吉川英樹<sup>(5)</sup>、小林啓介<sup>(5)</sup>

<sup>(1)</sup>東大院工、<sup>(2)</sup>東大生研、<sup>(3)</sup>昭和電工(株)、<sup>(4)</sup>JAEA、<sup>(5)</sup>物材機構、<sup>(6)</sup>JST-CREST

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

窒化ガリウム系発光素子開発において、*p*型半導体層と良好なオーム接触を持つ透明電極の形成は不可欠である。本研究では、熱処理条件を変え GaN 薄膜に IT0(Indium Tin Oxide)電極を堆積し、深い領域まで高分解能測定が可能な硬 X 線光電子分光を用いて、埋もれた界面の化学状態とショットキー障壁高さを評価し、接触特性との相関を調べた。

熱処理条件は、IT0 堆積前に GaN を活性化するための活性化アニール (AA)及び、IT0 堆積後に IT0 を透明化するための透明化アニール(TA)の 2 種類である。各アニールの効果を調べるため、4 種類の IT0/GaN を作製した。

図 1 に、4 試料について価電子帯上端の光電子スペクトルを示す。TA によって価電子帯上端は低結合側へとシフトしており、障壁高さが大きく低減したことを示している。障壁高さの低減には、TA によって形成された仕事関数の大きな InGaON 層が寄与していると考えられる。IT0 堆積前の価電子帯の立ち上がりと IT0 堆積時における内殻準位のシフト量から障壁高さを求めたところ、TA ありの 2 試料については AA なしが 0.30 eV、AA ありが 0.45 eV と求められた。AA を行った試料の障壁高さが大きいのは、アニールに伴う界面ダイポールの配列の乱れに起因すると考えられる。

また、接触特性を調べるため、TLM パターンを作製して  $I-V$ 特性を測定した。TA なしの 2 試料は殆ど電流が流れなかったのに対し、TA ありの 2 試料ではオーム性となり、光電子分光で求めた障壁高さと接触抵抗率  $\rho_c$  の間に良い相関が得られた。

本研究に協力頂いた広島大学 HiSOR に感謝いたします。

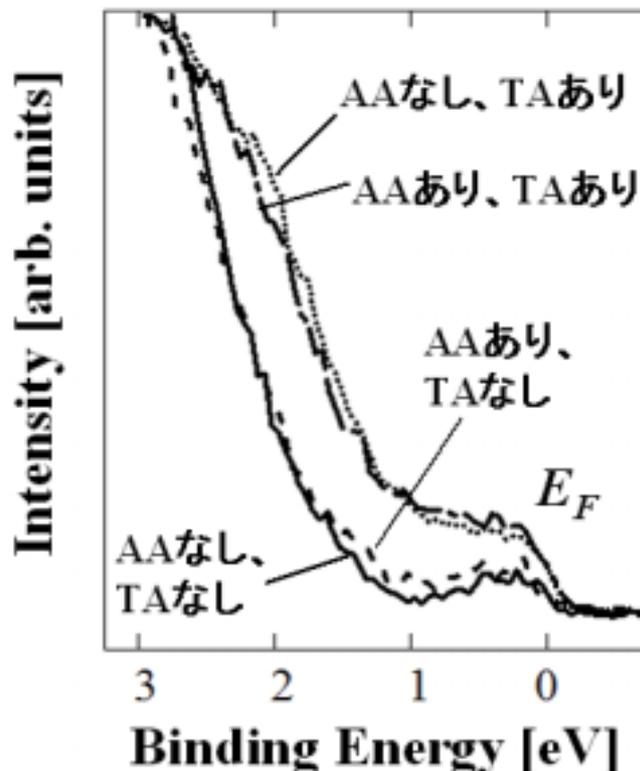


図 1 熱処理条件を変えた IT0/GaN の価電子帯スペクトル

# 放射光光電子分光による $\text{LaNiO}_3\text{-LaMnO}_3$ コンポジションスプレッド薄膜の電子状態解析

北村未歩<sup>(1)</sup>, 石原敏裕<sup>(1)</sup>, 大久保勇男<sup>(1)</sup>, 堀場弘司<sup>(1),(4)</sup>, 組頭広志<sup>(1),(4)</sup>, 松本祐司<sup>(2),(4)</sup>,  
鯉沼秀臣<sup>(3),(4)</sup>, 尾嶋正治<sup>(1),(4)</sup>

<sup>(1)</sup>東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

<sup>(2)</sup>東京工業大学大学院応用セラミックス研究所

<sup>(3)</sup>東京大学大学院新領域創成科学研究科

<sup>(4)</sup>JST-CREST

e-mail: kitamura@sr.u-tokyo.ac.jp

$\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  はその組成に応じて、輸送特性が金属から絶縁体まで変化する。また、 $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  は超交換相互作用由来と考えられる強磁性が発現し、比較的大きな磁化と室温に近い強磁性転移温度( $T_C \sim 280$  K)を持つため、強磁性半導体としての応用が期待される。しかしながら、 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  の電子状態は未解明であり、強磁性半導体としての応用には電子状態の解明が必要である。そこで本研究では、 $\text{LaNiO}_3\text{-LaMnO}_3$  コンポジションスプレッド薄膜の放射光光電子分光、共鳴光電子分光測定を行い、

$\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  の電子状態を解析した。実験は、 $\text{LaAlO}_3(100)$ 基板上に基板温度  $600^\circ\text{C}$ 、酸素分圧  $100$  mTorr でエピタキシャル成長させた  $\text{LaNiO}_3\text{-LaMnO}_3$  コンポジションスプレッド薄膜を用い、KEK-PF BL-2C ビームラインにて価電子帯光電子スペクトル、価電子帯共鳴光電子スペクトル測定を行った。図 1 に  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  の価電子帯光電子スペクトルを示す。 $\text{LaNiO}_3$  に Mn をドーピングしていくに従って、フェルミ準位上の状態密度が消滅し、金属から絶縁体に転移していく様子が観察された。また、絶縁体と判断される組成( $x = 0.3 \sim 1$ )において、価電子帯上端のエネルギーが組成に依らず一定の値をとる結果が得られた。価電子帯光電子、共鳴光電子スペクトルから、 $x = 0.5$  ( $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ )の組成の価電子帯上端は、Mn  $3d$  由来の状態から構成されていることが明らかになった。

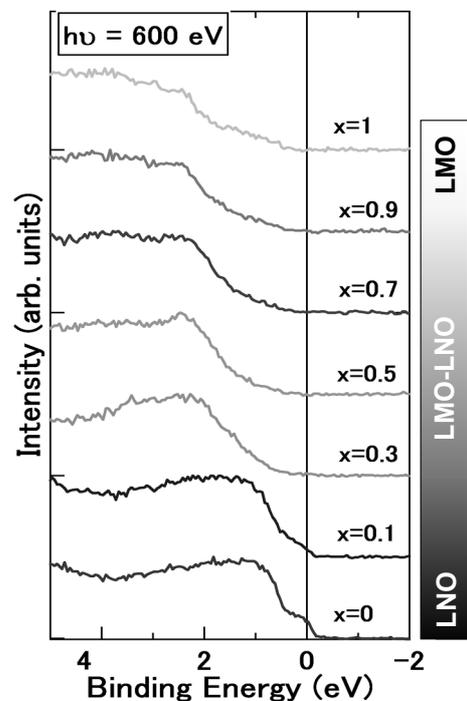


図 1  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  の価電子帯光電子スペクトル。

# XPD 円二色性による非磁性 - 磁性体混合系の磁気構造解析の理論的研究

和田正彦、伊藤綱太、篠塚寛志、小西健久、藤川高志

千葉大院自然

e-mail: [wadadaw@graduate.chiba-u.jp](mailto:wadadaw@graduate.chiba-u.jp)

X線光電子回折 (XPD) は、X線を試料に照射し周囲の原子による散乱の影響を受けた放出光電子の強度の角度分布を調べる手法であり、物質表面構造の情報を得ることができる。

入射X線に円偏光を用いるとup電子とdown電子の強度が異なる光電子スピン分極が生じる。本研究では、円偏光励起によるスピン分極を利用したXPD円二色性による非磁性-磁性体混合系の磁気構造解析可能性を検討する。

XPD円二色性は、試料に対して+円偏光と-円偏光を照射し、異なる光電子強度  $I^{\pm}$  の角度分布を調べる手法である。この円二色性の要因は、+円偏光と-円偏光の光励起選択則による終状態の違いと、スピン分極された光電子に働く磁性体からの交換ポテンシャルに分ける事ができる。

後者の要因による XPD 二色性を調べることにより、物質表面の磁気配列を解析できる。前者の要因による二色性は、系を特別な配置にすることにより抑えることができ、磁気配列の情報のみを含む XPD 円二色性 (図 1)を得ることができる。

本研究では、この特別な配置での非磁性原子からの光電子放出強度、 $I^+(\theta, \phi)$ と  $I^-(\theta, -\phi)$ の比較により、スピンをもつ原子配列を視覚化する手法について議論する。例として、Fe/Cu(001)と Gd/Cu(001)を取り上げる。

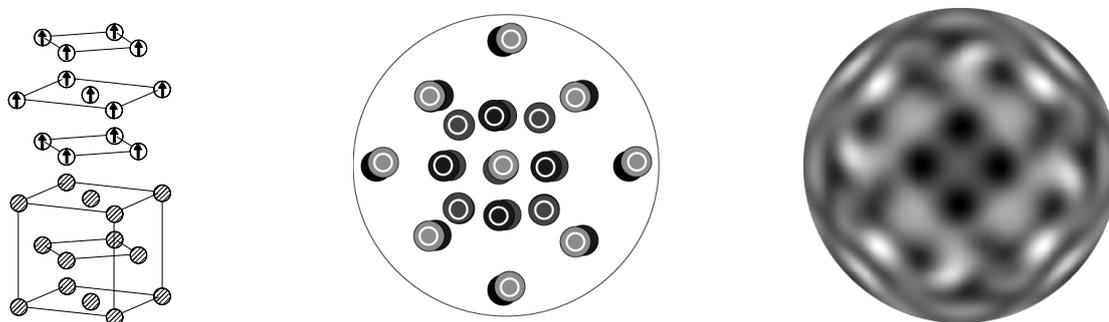


図 1. 計算に用いた Fe/Cu(001)モデル。 上 3 層が( $\uparrow, \uparrow, \uparrow$ ) の磁気モーメントを持つ Fe、その下の 3 層が Cu。

(中) Cu から見た Fe 原子の位置。○は up の磁気モーメントを持っていることを示す。

(右) この計算モデルでの Cu  $2p_{3/2}$  励起 XPD 円二色性 ( $I^+(\theta, \phi) - I^-(\theta, -\phi)$ ) ( $\epsilon_k = 100\text{eV}$ )

# Sn/Cu(001)表面二次元合金の相転移の研究

矢治光一郎，奈良裕樹，中辻寛，飯盛拓嗣，小森文夫

東京大学物性研究所

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

0.5ML-Sn/Cu(001)表面二次元合金は，360K 付近で構造相転移し，高温(HT)相では  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  構造をとるのに対し，低温(LT)相では  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  構造をとる。この構造相転移は，これまでフェルミ面のネスティングによる電荷密度波 (CDW) の出現が要因になっていると解釈されている。[1] しかし，この解釈には CDW バンドの折り返し点がネスティングベクトルからずれているなど疑問も多い。本研究ではこの系の相転移が CDW によるものとして解釈できるかどうかを議論する。

まず，Sn/Cu 表面格子に圧縮歪みを加え，その表面構造と電子状態の観測を行った。その結果，格子圧縮によりフェルミ面のネスティング条件が壊れても (図(a))，Sn/Cu 表面格子は  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  構造をとることがわかった。次に，図(b)に示すように，CDW の相関長よりもはるかに小さい領域においても， $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  構造が形成されることが明らかにされた。これらの結果から，この表面の構造相転移は CDW 転移として説明できないと結論付けられる。我々は，この構造相転移のメカニズムとして，*order-disorder* 型転移を提案する。この解釈は HT 相と LT 相の Sn 4d 内殻準位スペクトルの形状がほとんど変化しないことから支持される (図(c))。

[1] J. Martínez-Blanco *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 041401(R) (2005).

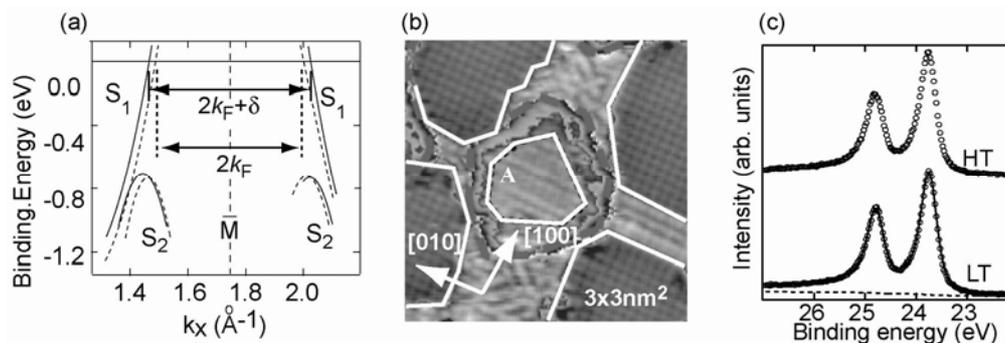


図 (a) 測定した角度分解光電子分光による 0.5ML-Sn/Cu(001)表面の表面共鳴電子状態。点線：格子歪み無し。実線：格子圧縮歪み。格子圧縮によりバンドは低結合エネルギー側へシフト。(b) 走査トンネル電子顕微鏡で観測された，微小領域 ( $\sim 3 \times 3 \text{ nm}^2$ ) での  $(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  構造 (A)。(c) 高温相(HT)と低温相(LT)でのSn 4d内殻準位スペクトル。

# Si (110) – (16 × 2) 清浄表面の電子構造

馬渡健児<sup>(1)</sup>, P.E.J. Eriksson<sup>(2)</sup>, 三木一司<sup>(3)</sup>, R.I.G. Uhrberg<sup>(2)</sup>, 坂本一之<sup>(4)</sup>

<sup>(1)</sup>東北大学大学院理学研究科

<sup>(2)</sup>IFM, Linköping 大学

<sup>(3)</sup>物質・材料研究機構

<sup>(4)</sup>千葉大学大学院融合科学研究科

e-mail: mawatari@surface.phys.tohoku.ac.jp

Si(110)は、その表面原子構造の異方性を利用したシリサイドナノワイヤー作製の基板としての活用や、Si(110)を用いて作製した CMOS が高いホール移動度を示すことから興味もたれている。しかし、清浄表面である Si(110)-(16×2)に関しては、理論計算により数種類の構造モデルが報告[1]されているものの、その電子・原子構造はまだ完全には明らかになっていない。

そこで我々は、角度分解光電子分光(ARPES)と走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて Si(110)-(16×2)表面の電子・原子構造を調べたので報告する。Γ-X'方向のバンド分散と、X'点付近の ARPES スペクトルを図1に示す。図1で、バンドギャップ中にほとんど分散のない表面準位が  $E_B = 0.2, 0.4, 0.75, 1.1$  eV に観測できる。また、これら4つの表面準位のいずれもがフェルミ準位を横切らないことから、Si(110)-(16×2)表面が半導体的な電子構造を有することがわかった。本講演では、Γ-X と Γ-M の2方向のバンド構造と STM の結果も示し、Si(110)-(16×2)表面の電子・原子構造をより詳細に議論する。

文献

[1] A. A. Stekolnikov *et al.*, Phys. Rev. B 70, 045305 (2004).

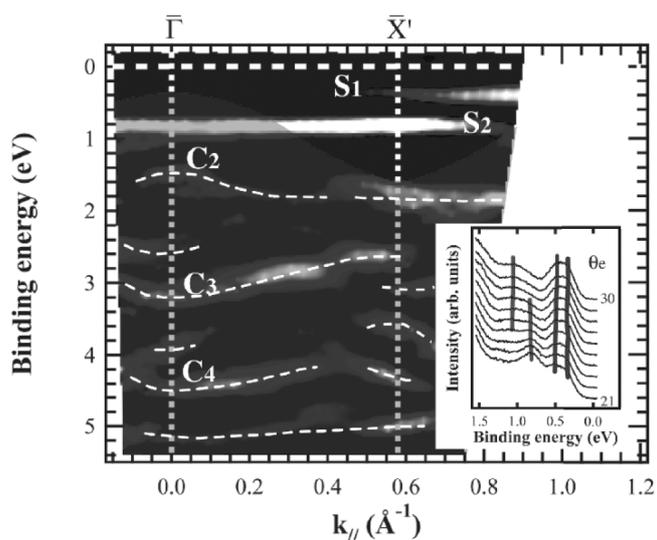


図1 Si (110) – (16 × 2) 表面 Γ-X' 方向の ARPES スペクトル.

# Au(788) 表面上に構築した遷移金属低次元ナノ構造の磁気異方性

広瀬正明<sup>(1)</sup>, Brianto Usman<sup>(2)</sup>, 白木将<sup>(1)</sup>, 南任真史<sup>(3)</sup>, 川合真紀<sup>(1,3)</sup>

中村哲也<sup>(4)</sup>, 大沢仁志<sup>(4)</sup>, 室隆桂之<sup>(4)</sup>

<sup>(1)</sup>東大院新領域, <sup>(2)</sup>東大工, <sup>(3)</sup>理研, <sup>(4)</sup>JASRI

e-mail: mhirose@riken.jp

ステップが規則的に並んだ微傾斜表面に極微量の金属原子を蒸着すると、金属原子はステップにトラップされて1次元原子鎖を形成する。金属の蒸着量や蒸着レート、基板表面の傾斜角度（ステップ間隔）等の条件を変えることで、低次元ナノ構造体の形やサイズ、周期性などを精密にコントロールできる[1]。本研究では、固体表面に規則的に配列する1次元の金属ナノワイヤあるいは2次元ナノシートを人口的に作り出し、その表面ナノ構造体の磁気特性を、軟 X 線磁気円二色性（MCD）を用いて明らかにする[2]。MCD 測定は SPring-8 の BL25SU で行われた。

Ni を 1 モノレイヤー蒸着し、MCD スペクトルを測定すると、 $T=25$  K の低温、 $H=1.9$  T の強磁場下で、明確な MCD ピークが観測された（図 1）。X 線の表面への入射角度とともに印加磁場の方向を変化させ測定したところ、スペクトルに明らかな差が認められ、表面垂直方向で極小となることから、表面垂直方向が磁化困難軸であると分かった。また、磁化曲線を測定すると、面内方向と表面垂直方向とで磁化曲線に大きな変化が見られた（図 2）。すなわち、表面垂直方向では、常磁性的な磁化曲線となり、試料を 55 度傾斜させた面内方向では、超常磁性的な磁化曲線となった。さらにステップに平行な方向でのみヒステリシスが小さいながら観測された。一方、Fe 単原子層では、表面垂直方向が磁化容易軸となる磁気異方性が観測された。講演では、その詳細についても報告する。

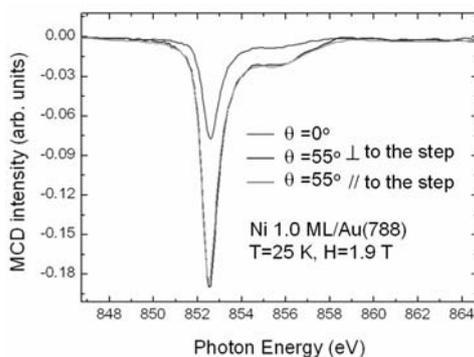


図 1 MCD spectra for Ni monolayers

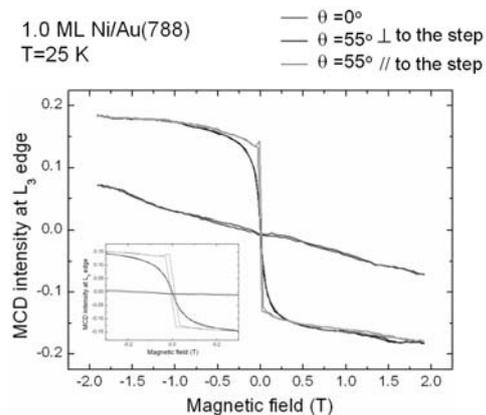


図 2 Magnetization curves for Ni monolayers

[1] S. Shiraki *et al.*, Surf. Sci. **552**, 243 (2004); J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2033 (2005).

[2] Fujisawa *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 245423 (2007).

# Ti<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>ナノシートの光電子顕微鏡観察と化学状態分析

小谷佳範<sup>(1)</sup>, 谷内敏之<sup>(2)</sup>, 長田実<sup>(3)</sup>, 佐々木高義<sup>(3)</sup>,  
小嗣真人<sup>(4)</sup>, 郭方准<sup>(4)</sup>, 渡辺義夫<sup>(4)</sup>, 久保田正人<sup>(5)</sup>, 小野寛太<sup>(5)</sup>

<sup>(1)</sup>総合研究大学院大学 高エネルギー加速器科学研究科

<sup>(2)</sup>東京大学 物性研究所

<sup>(3)</sup>物質・材料研究機構

<sup>(4)</sup>高輝度光科学研究センター

<sup>(5)</sup>高エネルギー加速器研究機構

e-mail: ykotani@post.kek.jp

層状ペロブスカイト型酸化物を単層剥離して得られる遷移金属酸化物ナノシートは、組成選択の多様性と、その低次元性に起因した特異な物性のため注目されている物質である。中でもTi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>ナノシートは、積層状態において室温で明確な強磁性を示し[1]、紫外線領域で磁気光学効果が確認されている[2]。しかし、単層状態での電子・化学状態の解明は進んでいない。そこで表面敏感な軟X線を入射光源とし、分光型光電子・低エネルギー電子顕微鏡SPELEEMを用いた測定によってこれを調べた。

AFM観察と光電子像から、試料は厚み 1nm、面積およそ 5×5 μm<sup>2</sup>と、極めて異方性の高いシート状で基板表面を被覆していることを確認した。位置選択的な解析の結果、ナノシート表面からのみCo-2*p*を起源とする光電子スペクトルを得た。また、メインピークに伴って強いサテライトピークが観測され、ピーク形状の比較[3]と解析から 3*d*電子が局在していることと、Coの価数が 2 価であることが分かった。

X線吸収分光測定 nano-XAFS による観察では、Co-*L* 吸収端で明瞭なピークが確認できた。これらから単一層における Co の価数が積層状態の報告[1]と同じ 2 価であることが明らかになった。さらに、Ti の *L* 吸収端、および O の *K* 吸収端においても明瞭な二次電子像が得られ、微量分析手法としても有用であると言える。

## 文献

- [1] M. Osada, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Ono, K. Takada, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, *Phys. Rev. B.* **73**, 153301(2006).
- [2] M. Osada, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *Adv. Mater.* **18**, 295(2006).
- [3] Z.-X. Shen, J.W. Allen *et al.*, *Phys. Rev. B.* **42**,1817(1990).

## 三層型高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ の角度分解光電子分光

出田真一郎<sup>(1)</sup>, 高島憲一<sup>(1)</sup>, 橋本信<sup>(1)</sup>, 吉田鉄平<sup>(1)</sup>, 藤森淳<sup>(1)</sup>,  
久保田正人<sup>(2)</sup>, 小野寛太<sup>(2)</sup>, 小嶋健児<sup>(1)</sup>, 内田慎一<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> 東京大学大学院理学系研究科

<sup>(2)</sup> 高エネルギー加速器研究機構

e-mail: [ideta@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp](mailto:ideta@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp)

Bi 系銅酸化物高温超伝導体は、隣接する  $\text{CuO}_2$  面の枚数 ( $n$ ) に従い分類され  $\text{CuO}_2$  面を一枚もつ  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (Bi2201)、二枚の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212)、そして三枚もつ  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  (Bi2223) などが知られている。これら Bi 系の最適ドーピング試料は、 $\text{CuO}_2$  面が増えるに従い  $T_c=34\text{K}$  ( $n=1$ )、 $94\text{K}$  ( $n=2$ )、 $110\text{K}$  ( $n=3$ ) と臨界温度 ( $T_c$ ) が上昇する傾向を示す。しかし、その  $\text{CuO}_2$  面間に働く相互作用と超伝導特性の微視的起源はいまだ理解されていない。

これまで、角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy: ARPES) では、Bi2201、Bi2212 の電子状態の研究が精力的に行われ、ギャップの異方性や擬ギャップなどの特異な現象が明らかにされてきた。一方、Bi2223 は質の高い単結晶を作製することが困難なために、ARPES での研究報告は数例に留まっている [1, 2]。近年の Bi2212 や  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の ARPES では、2 種類のエネルギーギャップが、主にアンダードーピング領域で存在することが観測されており [3, 4]、超伝導ギャップと擬ギャップ間の重要な情報を与えるものとして注目されている。したがって、三層系の高温超伝導体において、その 2 成分ギャップの特徴がどのように観測されるか興味深い。本研究では、良質な最適ドーピングの Bi2223 ( $T_c=110\text{K}$ ) を用いて観測された ARPES スペクトルから、エネルギーギャップの角度依存性、キルク構造などについて議論する。

### 文献

- [1] D. L. Feng *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 107001 (2002).
- [2] T. Sato *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 157003 (2003).
- [3] K. Tanaka *et al.*, Science. **314**, 1910 (2006).
- [4] M. Hashimoto *et al.*, Phys. Rev. B. **75**, 140503 (2007).

## 磁性半導体 $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ の X 線磁気円二色性

坂本勇太<sup>(1)</sup>, 小林正起<sup>(2)</sup>, 片岡隆史<sup>(1)</sup>, 宋敬錫<sup>(2)</sup>, 藤森淳<sup>(1)(2)</sup>,  
F.-H. Chang<sup>(3)</sup>, L. Lee<sup>(3)</sup>, H.-J. Lin<sup>(3)</sup>, D.-J. Huang<sup>(3)</sup>, C. T. Chen<sup>(3)</sup>,  
豊崎秀海<sup>(4)</sup>, 福村知昭<sup>(4)</sup>, 川崎雅司<sup>(4)</sup>

<sup>(1)</sup> 東京大学新領域創成科学研究科 <sup>(2)</sup> 東京大学理学系研究科

<sup>(3)</sup> National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC)

<sup>(4)</sup> 東北大学金属材料研究所

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

半導体  $\text{TiO}_2$  に Co をドーピングした系で、室温強磁性が観測され注目を集めている [1]。  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$  では、結晶作成時の酸素分圧 ( $P_{\text{O}_2}$ ) を変調することで酸素欠陥を結晶中に導入することができ、  $P_{\text{O}_2}$  の小さい、酸素欠陥が多く導入された系で  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$  が強磁性的になることが報告されている [2]。

今回我々は異なる Co 濃度  $x$  と  $P_{\text{O}_2}$  で作成された  $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$  に対し XMCD 測定を行った。  $x = 0.10$ ,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-7}$  Torr の試料において磁場依存性を観測したところ 30K, 300K の両方で Co 吸収端での強磁性的な XMCD が観測された。また常磁性成分も観測され、これらのスペクトル形状を比較すると、強磁性成分と常磁性成分が同じ配位状態であるが示唆された。  $x = 0.05$ ,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-6}$  Torr の試料との比較ではスペクトル形状、磁気モーメントに違いが観測された。

[1] Y. Matsumoto *et al.*, Science **291**, 854 (2001)

[2] H. Toyosaki *et al.*, Nature Materials **3**, 221 (2004)

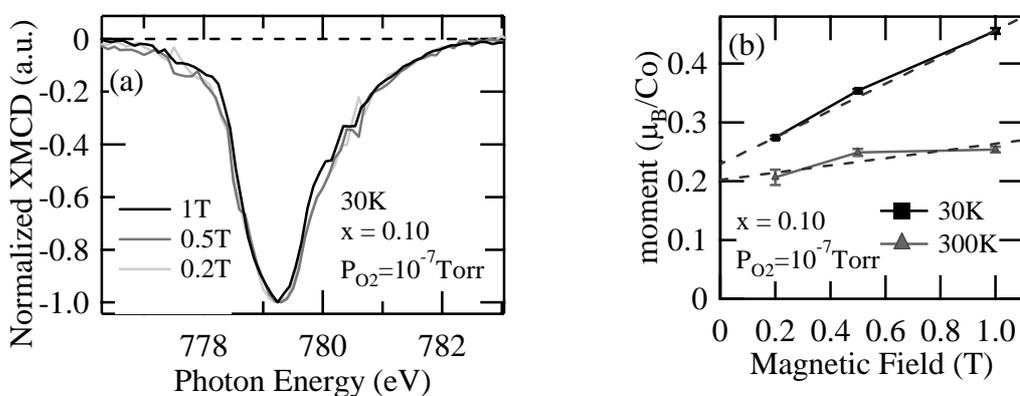


図 1 (a)規格化した Co  $L_3$  吸収端での XMCD スペクトル (b) XMCD 総和則を用いて求めた磁気モーメント

# 軟X線磁気円二色性を用いた $Zn_{1-x}Fe_xO$ ナノ粒子の電子状態の研究

片岡隆史<sup>(1)</sup>, 小林正起<sup>(2)</sup>, 宋敬錫<sup>(2)</sup>, 坂本勇太<sup>(1)</sup>, 藤森淳<sup>(1)(2)</sup>, F.-H. Chang<sup>(3)</sup>, L. Lee<sup>(3)</sup>, H.-J. Lin<sup>(3)</sup>, D.-J. Huang<sup>(3)</sup>, C. T. Chen<sup>(3)</sup>, 大河内拓雄<sup>(4)</sup>, 竹田幸治<sup>(4)</sup>, 岡根哲夫<sup>(4)</sup>, 斎藤祐児<sup>(4)</sup>, 山上浩志<sup>(4)</sup>, D. Karmakar<sup>(5)</sup>, S. K. Mandal,<sup>(6)</sup> I. Dasgupta<sup>(7)</sup>

<sup>(1)</sup> 東京大学大学院新領域創成科学研究科

<sup>(2)</sup> 東京大学大学院 理学系研究科

<sup>(3)</sup> National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC)

<sup>(4)</sup> 日本原子力研究所

<sup>(5)</sup> Bhabha Atomic Research Center

<sup>(6)</sup> Indian Institute of Technology

<sup>(7)</sup> Indian Institute of Technology Bombay

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

強磁性を示す希薄磁性半導体 (DMS) はスピントロニクス of 鍵となる物質として注目を集めている。特に ZnO をベースとした DMS は室温を超えた  $T_c$  を持つ強磁性が数多く報告されており、最近では D. Karmakar らは  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ナノ粒子が室温強磁性を示すことを報告している [1]。DMS において強磁性は磁性原子の相互作用に起因すると考えられるが、ナノ粒子の磁気特性は主として表面の寄与が大きく複雑であるが故に、DMS のナノ粒子化による強磁性への影響はいまだ解明されていない。そこで我々は  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ナノ粒子の強磁性発生機構を解明することを目的とし、Fe の電子状態を X 線吸収分光 (XAS)、内殻吸収磁気円二色性 (XMCD) を用いて調べた。

図 1 に室温で測定した  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ナノ粒子の XMCD の磁場依存 (0.5-1.0 T) を示す。横

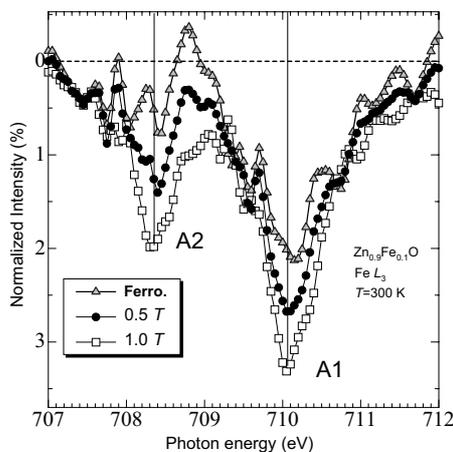


図 1  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ナノ粒子の Fe  $L_3$  吸収端における XMCD の磁場依存 (0.5 T-1.0 T) と、それらの差分から求めた強磁性成分。

軸は放射光の入射エネルギー、縦軸は XAS において最も強度の強いピークで規格化した。また XMCD の強度は外部磁場の増加とともに増加しており、これらの差分から得られた強磁性成分も図 1 に示している。その結果は、 $Zn_{1-x}Fe_xO$  ナノ粒子の強磁性成分と考えられる電子構造 A1 は粒子表面に存在すると考えられる 3 価の Fe イオン ( $Fe^{3+}_{surf.}$ ) に由来し、A2 は  $Fe^{3+}_{surf.}$  と粒子内部に存在すると考えられる 2 価の Fe イオン ( $Fe^{2+}_{core}$ ) に由来することを示唆する。

[1] D. Karmakar *et al.*, Phys. Rev. B **75**, (2007) 144404.

## Fe(111)表面の原子立体写真

後藤 謙太郎<sup>1</sup>、松井 文彦<sup>1,2</sup>、松下 智裕<sup>3</sup>、加藤 有香子<sup>1</sup>、大門 寛<sup>1,2</sup>  
<sup>1</sup>奈良先端科学技術大学院大学,<sup>2</sup>JST-CREST,<sup>3</sup>SPring-8

光電子放出角度分布には、励起原子から見た周囲の原子の方向に前方散乱ピークが現れる。左右の円偏光を用いると原子間距離に反比例したピーク位置のずれが観測される。この現象を利用し、原子配列の立体写真が撮影できる。

SPring-8のBL25SUに設置した二次元表示型電子分析器(DIANA)を用いてFe(111)の立体写真を撮影した。Fe 3pとFe 3dの光電子角度分布を測定した。光電子の運動エネルギーは600 eVと800 eVの場合について解析した。

Fig. 1はFe 3dを励起した際の立体写真である。Fig. 1の中央の明るい点は[111]である。それぞれの運動エネルギーについて比較を行った。Table 1に[111]の前方散乱の視差角シフトの値を示した。

次に視差角シフトの理論値と測定値とを比較した。Fe 3dの場合800 eVの時 $\Delta\phi = 3.06^\circ$ 、600 eVの時 $\Delta\phi = 3.53^\circ$ である。理論値よりも測定値は、800 eVの方は0.66倍値が小さくなる。一方、600 eVの理論値と測定値の比率は、0.98倍となる。800 eVの方が600 eVよりも立体写真がシャープに見えている。しかし、理論値との値に近いのは600 eVの方である。

今回は、その妥当性についてFe 3dの場合だけでなくFe 3pの場合についても報告する。

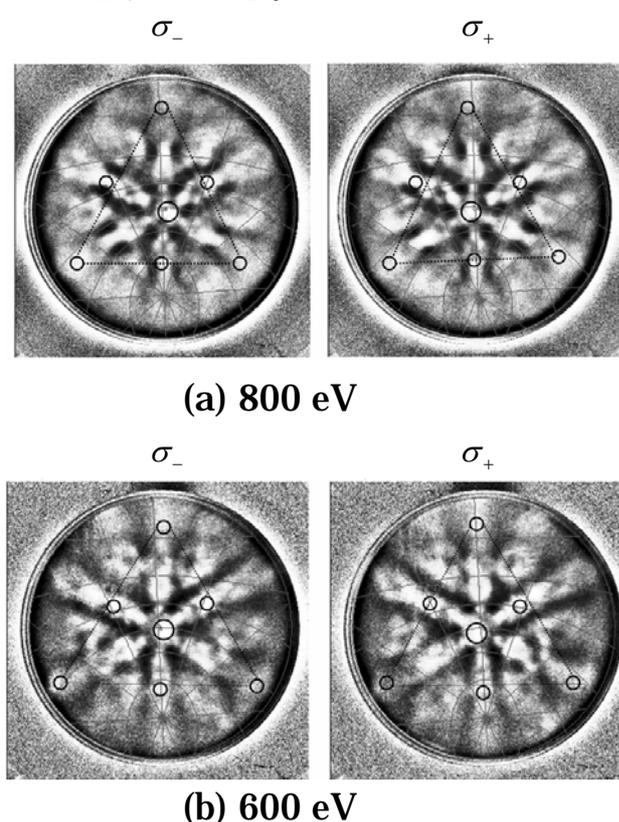


Fig.1 Fe 3d (111)立体写真

Fe3d	測定値	理論値
800 eV	$2.03 \pm 0.04^\circ$	$3.06^\circ$
600 eV	$3.48 \pm 0.04^\circ$	$3.53^\circ$

Table1 視差角シフト $\Delta\phi$ の値

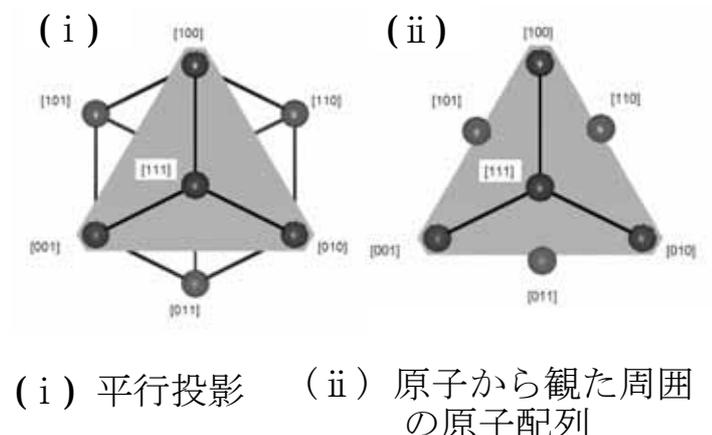


Fig. 2 Fe(111)模式図

## X線内殻分光法による Mo(112)-p(2x1)-P 構造とチオフェン分子の吸着及び分解挙動の解明

○幸田竜<sup>1)</sup>、近藤寛<sup>1)</sup>、有賀寛子<sup>1)</sup>、谷池俊明<sup>1),2)</sup>、佐々木岳彦<sup>3)</sup>、

Laurin Mathias<sup>1)</sup>、島田透<sup>4)</sup>、岩澤康裕<sup>1)</sup>

東大院理<sup>1)</sup>、北陸先端大<sup>2)</sup>、東大新領域<sup>3)</sup>、物材機構<sup>4)</sup>

e mail : kohda@chem.s.u-tokyo.ac.jp

Mo 系触媒は水素化脱硫反応 (HDS) に高い活性を示すが、その要因はあまり解明されていない。モデルとして Mo 単結晶とチオフェンを用いた研究例はあるが、チオフェンの脱硫に成功した例はない。我々は P 修飾 Mo(112)-p(2x1)表面がチオフェンの HDS に活性があり、ブタジエンを生成することを見出した。この表面構造については DFT 計算によって二つのモデルが提案されているが未だ不明である。本研究では X 線光電子回折 (XPD) によってこの表面構造を検討し、その上でのチオフェンの吸着・分解過程を NEXAFS と XPS を用いて調べた。

Mo(112)-p(2x1)-P 表面は Mo(112)単結晶を Ar<sup>+</sup>スパッタと 1200 K のアニーリングを繰り返し清浄化の後、P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を 750 K で露出・1200 K への昇温のサイクルを繰り返すことにより作成した。実験は高エネルギー加速器研究所の Photon Factory BL-7A にて行った。

DFT 計算による構造モデルは、Mo(112)-p(2x1)-P 表面は再構成を起し Mo-P の一次元鎖 (added row) を作るモデルと再構成を起さず P が quasi-fourfold site に吸着するモデルの二つである (図 1)。これらの構造に対して多重散乱シミュレーションを行い XPD の実験結果との比較を行った。z 軸方向の構造パラメーターを変えながら R-factor を計算した結果を図 2 に示す。これを見ると再構成モデルの方が実験結果をよく再現することがわかる。また、この表面にチオフェンを吸着させ、分解が起こる直前の温度(200 K)で測定した C K-edge NEXAFS スペクトルの偏光依存性を図 3 に示す。解析の結果、チオフェン分子は分子面を表面平行方向に大きく傾けて吸着しており、図 3 挿入図に示すように、リン原子の存在によって、チオフェン骨格の S-C 結合は Mo 原子と相互作用しやすいのに比べ、C-C 結合は Mo 原子から離れることが分かった。このことが、チオフェンからブタジエンへの選択脱硫の要因ではないかと考えられる。

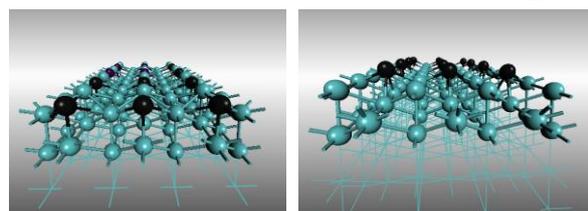


図 1: 左: 再構成 added row モデル

右: 非再構成 quasi-fourfold site モデル

薄 balls : Mo atoms, 濃 balls : P atoms

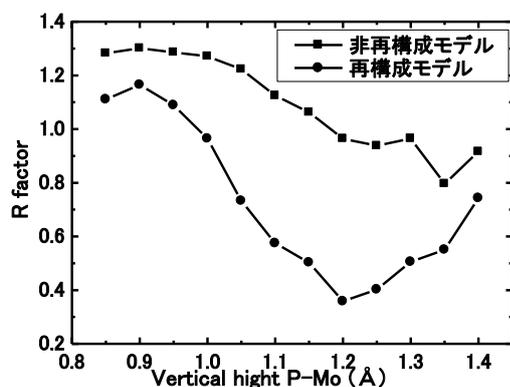


図 2: 二つのモデルに対しての R-factor の比較

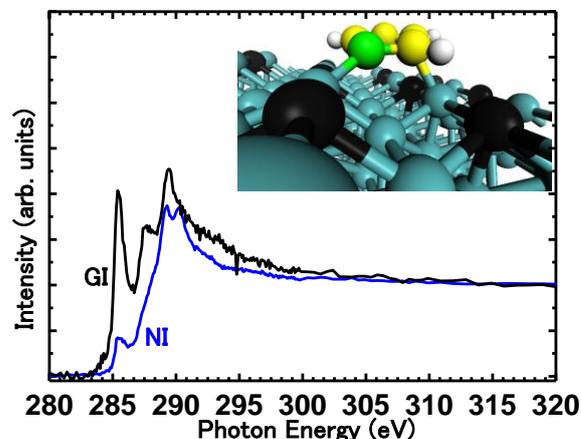


図 3: 200 K における C K-edge NEXAFS スペクトル 挿入図はチオフェンの吸着モデル図.

## 放射光光電子顕微鏡を用いた界面ナノ構造のイメージング

谷内敏之<sup>(1)</sup>、脇田高德<sup>(2)</sup>、鈴木基寛<sup>(3)</sup>、河村直巳<sup>(3)</sup>、高垣昌史<sup>(3)</sup>、佐藤平道<sup>(4)</sup>、  
若山貴行<sup>(4)</sup>、秋永広幸<sup>(4)</sup>、小林啓介<sup>(5)</sup>、尾嶋正治<sup>(6,7)</sup>、小野寛太<sup>(8)</sup>

<sup>1</sup>東大物性研、<sup>2</sup>岡山大院理、<sup>3</sup>JASRI/SPring-8、<sup>4</sup>産総研、

<sup>5</sup>物材機構、<sup>6</sup>東大院工、<sup>7</sup>JST-CREST、<sup>8</sup>高工研

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

光電子顕微鏡 (PEEM) は主に真空紫外・軟X線領域での顕微分光法として用いられている。われわれはPEEMを硬X線領域で用いることにより、薄膜の界面などに埋め込まれた微細な構造の観察・分光が可能であると考えた。今回は硬X線 PEEM による埋め込まれた界面ナノ構造の可視化を目的として、薄膜中に埋め込んだ界面微細構造の観察を試みた。さらに異なる深さのキャップ層で埋め込まれた試料のX線吸収スペクトルから、硬X線PEEMのプロープ深さについて見積もった。

試料はSi基板の上にリソグラフィーによりAuの微細構造を作製した後、Co薄膜でキャップすることでAuの微細構造を埋め込んだ。Coキャップ層の膜厚がそれぞれ50 nm, 100 nm, 200 nmの3種類の試料を作製した。測定はSPring-8 BL39XUに設置した光電子顕微鏡 (Elmitec, PEEMSPECTOR) を用いて行った。図1にAuの微細構造を50 nmのCoキャップ層で埋め込んだ試料のPEEM像を示す。測定はAu L<sub>3</sub>吸収端近傍のX線を用いて行った。図の明るい部分は埋め込まれたAuの微細構造である。

50 nmのキャップ層で埋め込まれていても、界面のAuの微細構造を明瞭に観察することが出来た。さらに、Au吸収端の上下で得られた像の差分をとることにより、Auに由来するコントラストのみを抽出することが出来る。また100 nm, 200 nmの厚いキャップ層で埋め込んだ試料においても同様にAuの微細構造を明瞭に観察することに成功した。以上の結果から、硬X線領域でPEEMを用いることにより、埋め込まれた界面微細構造の元素選択的なイメージおよびX線吸収スペクトルを得られることが分かった。講演では硬X線PEEMのプロープ深さについても議論する。

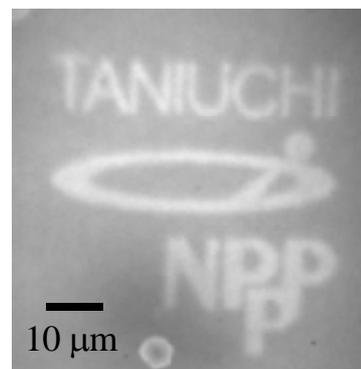


図1 光電子顕微鏡を用いて観察した、Co薄膜(50 nm)下の埋め込み Au 微細構造。光子エネルギーはAu L<sub>3</sub>吸収端(11.97 keV)。

# 超高分解能光電子分光実験による 空間反転対称性の破れた超伝導体 $\text{Li}_2(\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x})_3\text{B}$ の研究

梶公智<sup>(1)</sup>、下志万貴博<sup>(1)</sup>、木須孝之<sup>(1)</sup>、石坂香子<sup>(1)</sup>、渡辺俊太郎<sup>(1)</sup>、富樫格<sup>(2)</sup>、  
X.-Y. Wang<sup>(3)</sup>、C. T. Chen<sup>(3)</sup>、津田俊輔<sup>(4)</sup>、竹屋浩幸<sup>(4)</sup>、平田和人<sup>(4)</sup>、横谷尚睦<sup>(5)</sup>  
辛埴<sup>(1,2)</sup>

<sup>1</sup>東大物性研、<sup>2</sup>理研、<sup>3</sup>CAS、<sup>4</sup>物材機構、<sup>5</sup>岡山大院自然

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

我々は世界最高の高分解能と冷却性能を持つレーザー励起光電子分光装置の建設に成功した。性能として、冷却能力 1.8K、エネルギー分解能  $150\mu\text{eV}$  を達成した。これにより、低温領域における一層多彩な物性研究が可能となった。

本装置が実験可能とした新奇超伝導体に  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  がある。 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  は超伝導転移温度  $T_c=2.8\text{K}$  を示し、空間反転対称性の破れた超伝導体である[1]。空間反転対称性が破れた物質では、反対称スピン軌道相互作用を介して spin-singlet と spin-triplet が混合した状態が存在することが知られている。実験結果として磁場侵入長からは  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  で spin-triplet の寄与が大きくラインノードのあるギャップが示唆される一方、同じ結晶構造を持つ  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  ( $T_c=7.0\text{K}$ ) では spin-singlet が主とされるフルギャップ超伝導状態が示唆されている[2]。また、Pt と Pd の混晶系物質である  $\text{Li}_2(\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x})_3\text{B}$  においては、その転移温度がほぼ連続的に変化していく事から、超伝導状態に興味を持たれている[1]。

今回我々は、このような性質をもつ  $\text{Li}_2(\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x})_3\text{B}$  ( $x=0/0.5/1$ ) に対し、超高分解能光電子分光(PES)実験を行い、超伝導ギャップの直接観測に成功した。図1は、これらの試料の  $T_c$  以上(赤)と以下(青)における PES 実験結果を示しており、明確な超伝導ギャップが分かる。発表では、詳細な実験結果と共に、s 波と p 波の混合を考慮した超伝導ギャップ対称性の解析手法とその結果について紹介する。

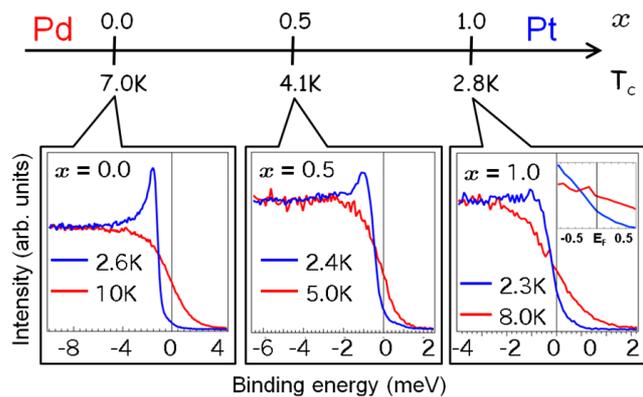


図1:  $\text{Li}_2(\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x})_3\text{B}$  ( $x=0/0.5/1$ )の超高分解能光電子スペクトル

# TSi ( T=Mn,Co ) の角度分解光電子分光

高野耕輔<sup>(1)</sup>, 蔵圭司<sup>(1)</sup>, 田中克昇<sup>(2)</sup>, 飛田尚寿<sup>(2)</sup>, 東口光晴<sup>(2)</sup>, 福田修悟<sup>(2)</sup>, 島田賢也<sup>(3)</sup>,  
山上浩志<sup>(4)</sup>, 武市泰男<sup>(1)</sup>, 原沢あゆみ<sup>(1)</sup>, 松田巖<sup>(1)</sup>, 奥田太一<sup>(1)</sup>, 柿崎明人<sup>(1)</sup>

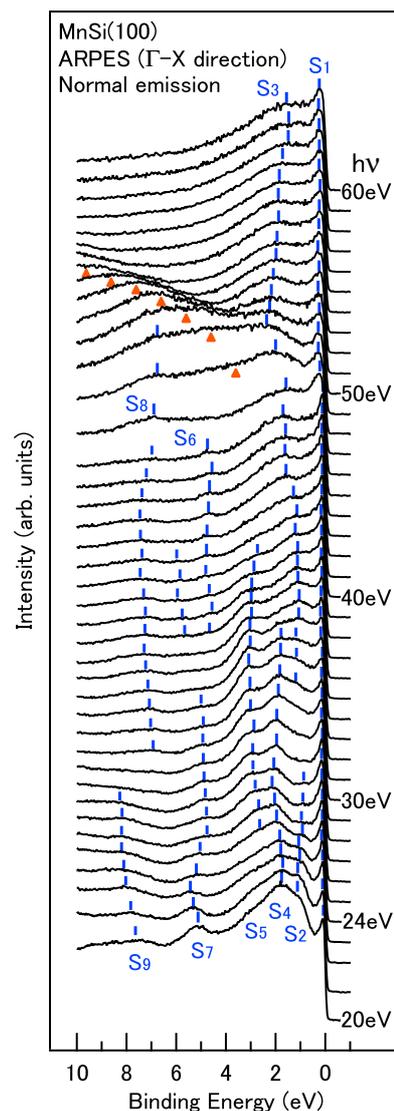
<sup>1</sup> 東大物性研, <sup>2</sup> 広大院理, <sup>3</sup> 広大放射光セ, <sup>4</sup> 京産大理

e-mail : takano-k@issp.u-tokyo.ac.jp

遷移金属モノシリサイド TSi ( T=Cr, Mn, Fe, Co ) は反転対称性の破れた特徴的な結晶構造 ( B20 立方晶 ) を共有し、その伝導特性・磁気特性は  $3d$  電子数を反映して様々な特徴を示す。そのため、その価電子帯構造と電子間相互作用をめぐってはこれまでに多くの議論がされてきた。しかし、その電子状態についての系統的な研究という観点からすると、いまだバンド計算と直接比較できる実験は少ない。そこで本研究では、TSi ( T=Mn, Co ) の電子状態について詳細に調べるため、高分解能角度分解光電子分光によって MnSi(100) と CoSi(110) の価電子帯構造を実験的に求めた。

実験は PF の BL-19A および HiSOR の BL-1 で行った。MnSi(100) と CoSi(110) の表面作成はスパッタ・アニールによって行い、LEED および AES 測定からこの方法で再構成のない清浄表面が得られることを確認した。

右図は PF で行った MnSi(100) の角度分解光電子分光の結果である。ここでは入射光のエネルギーを変化させ、Normal emission の電子を集めることで  $\Gamma$ -X 方向のバンド分散を観測している。全体の特徴としては Binding Energy で 9 eV までの広い領域に複数のバンドが見られ、またフェルミ端付近に特徴的な鋭いピークが観測された。バンド計算との比較から、 $S_1$  から  $S_4$  で示した構造は  $Mn3d$  由来、 $S_5$  から  $S_7$  は  $Mn3d$ - $Si3p$  混成軌道によるものであると考えられ、そのバンド幅はバンド計算と比較的よい一致を示した。CoSi(110) についても同様の測定を行い、半金属的なフェルミ端の形状に加えて比較的結合エネルギーの浅い領域に複数のピーク形状を観測している。当日はこれらの結果をもとに、この系の電子状態について報告する。



MnSi(100) の角度分解光電子スペクトル

## **Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) ( $\leq 15$ keV) at SpLine, the Spanish CRG Beamline at the ESRF: First Results**

Rubio-Zuazo, Juan<sup>1</sup>; Castro, German<sup>1</sup>; Escher, Matthias<sup>2</sup>; Oiwa, Retsu<sup>3</sup>

<sup>1</sup>SpLine Spanish CRG Beamline at the ESRF, Grenoble, France

<sup>2</sup>FOCUS GmbH, Huenstetten, Germany

<sup>3</sup>Omicron NanoTechnology Japan, Inc., Japan

First results of bulk sensitive hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) at the Spanish CRG beamline (SpLine) at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) using the HV CSA, a newly developed high energy electron analyzer, are presented.

The analyzer in use is a cylinder sector analyzer (FOCUS HV CSA) designed for energies up to 15 keV [1]. This analyzer is capable both for HAXPES and standard methods like XPS, AES and UPS. Equipped with a five-element retarding zoom lens with variable magnification ( $M=1..60$ ) and retardation ( $R=0.01..1500$ ) it enables high transmission in all spectroscopy modes. It represents the first commercially available analyzer to be operated routinely up to 15 keV electron kinetic energy.

Thin Au layers deposited onto a Cu substrate have been used as a model system for bulk sensitive photoemission. The simultaneous XRD measurements give access to film thickness at exactly the same sample position.

Valence band spectra with binding energies up to 120 eV were taken for different photon energies from a 210 Å gold layer deposited onto a copper substrate. The comparison of the Cu3s and Au5s peaks show the energy dependence of the depth information. It is seen that substrate properties can be probed effectively for kinetic energies  $\geq 10$  keV.

The energy dependence of the effective attenuation length (EAL) for electrons in Au was determined. Core level spectra of different energies are taken for different film thicknesses. The extracted EAL of Au shows an energy dependence of  $(E_{kin})^{0.622}$ . This is in good agreement with literature data.

[1] J.R.Rubio-Zuazo and G.R.Castro, Nucl. Instr. and Meth. A 547 (2005), 64-72

## **Spectromicroscopy with the NanoESCA on nanostructured heterogeneous materials**

N. Barrett<sup>1</sup>, O. Renault<sup>2</sup>, L. F. Zagonel<sup>1</sup>, A. Bailly<sup>2</sup>, B. Kroemker<sup>3</sup>, D. Funnemann<sup>3</sup>, K. Winkler<sup>3</sup>,  
J. Schuler<sup>3</sup>

<sup>1</sup>CEA-DSM/DRECAM-SPCSI, CEA-Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

<sup>2</sup>CEA-LETI, MINATEC, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France

<sup>3</sup>Omicron NanoTechnology GmbH, 65232 Taunusstein, Germany

E-mail: j.schuler@omicron.jp

In this contribution we present first results achieved at the ESRF ID08 beamline with a newly developed imaging ESCA spectrometer, the NanoESCA. This instrument allows imaging of the elemental composition and chemical bonding-state mapping with a resolution of better than 200 nm [1,2], as well as small spot XPS spectroscopy.

The distribution of electro grafted Polymethacrylonitrile (pMAN) on a Gold/Titanium structure deposited by PVD on a Silicon wafer was revealed by mapping the Au4f, Si2p, Ti2p, and C1s core levels. The O1s core level is resolved into two different peaks originating from SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> bonds, the lateral distribution of the different bonds corresponds with the Si and Ti distribution. After the grafting pMAN is only found on the Au, the TiO<sub>2</sub> is free of carbon.

Commissioning experiments on a Au on CdTe film structured by 30k eV focussed ion beam etching demonstrate lateral resolution of 120 nm, with acquisition times of about 15 min for a typical core level, and 0.6 eV energy resolution. Furthermore we distinguish Te-Cd environments revealed by the FIB etching from the Te-O sites at the surface of the CdTe substrate, through the Au overlayer.

Finally, we compare the lateral resolution achieved at the synchrotron with results taken in the laboratory with an AlK $\alpha$  monochromator ( $h\nu = 1486.7$  eV) on the same sample. Due to the lower photon density with the laboratory excitation source the contrast aperture of the electron lens system had to be increased to achieve higher count rates. The best resolution was about a factor of five lower than at the synchrotron. However, the achieved 650 nm is still the best lateral resolution reported in literature for any laboratory XPS instrument.

This research is supported by the French National Research Agency PNANO2005 XPEEM project.

[1] Escher et al., J.Phys.:Condens. Matt 17 (2005) 1329-1338

[2] Escher et al., J.Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 144-147 (2005) 1179-1182