

研究課題別評価

1 研究課題名: ナノ新材料開発のための表面微小構造解析法による原子位置決定

2 研究者氏名: 水野清義

3 研究の狙い:

3.1. 研究の概略

走査トンネル顕微鏡探針を電界放出電子銃として用いることにより、表面微小領域の構造解析を行う装置を開発するのが本研究の狙いである。表面敏感である低エネルギー電子線を、走査トンネル顕微鏡探針を電子銃とすることにより表面微小領域に照射する。そこから後方散乱した電子を検出し、表面微小領域からの回折パターンを測定して、ナノ材料の原子配列を解明する。また、走査トンネル顕微鏡(STM)と組み合わせる使用することにより、ナノ材料の原子配列を表面数原子層にわたって3次元的に迅速かつ高精度に決定する手段とする。これによりナノ材料の開発に貢献することを最終目標としている。

3.2. 研究の背景

STM などにより、表面の原子を直接観察できるようになってきているが、実際には、STM 像だけから原子配列を解明することは非常に難しい。STM では表面最上層の電子状態を観察しているため、2層目・3層目との位置関係がわからないし元素の同定も困難だからである。一方、低速電子回折(LEED)法を用いることにより表面数層の原子配列を0.01nm程度の精度で3次元的に決定できるが、ナノ材料のように表面微小領域にしか形成されない構造に対しては、従来のLEED法が適用できないため、構造決定は困難である。そこで、表面微小領域からの回折パターンを得ることのできる新しい手法の開発に取り組んだ。

3.3. 研究の目的

ナノテクノロジーを推進するための材料開発にあたって、その原子配列を決定することはたいへん重要なステップである。物性発現のメカニズムを解明するにあたっては構造の情報が必要である。そうでない場合は物性から構造を推理し、推理した構造から再び物性を推理することになり、推理した構造に誤りがある危険性がつきまとう。また、ナノ材料は多くの場合固体表面上に作成されるので、表面微小領域の原子配列を表面数原子層にわたって決定する必要がある。しかし、現在のところ表面微小領域の構造決定を行う標準的な手法は確立しておらず、特殊な系でないかぎり極めて困難である。また、高エネルギー電子線などにより容易に壊れてしまう構造も多く、非破壊的な構造解析法の開発が必要である。本研究では、マイルドで表面敏感な100 eV以下の低エネルギー電子線を利用することにより、表面数原子層の構造を3次元的に決定する手法の開発を目的とした。特に、走査トンネル顕微鏡探針からの電界放出電子線を用いることにより、表面微小領域(直径100 nm以下)をプローブするという着想に基づいている。この手法が確立すれば、表面微小領域に形成した構造を決定できることになり、ナノ材料の物性解明や新しいナノ材料の開発を支える共通基盤技術となりうる。ナノ材料の微小化が進めば進むほど、原子1個1個の配列が重要となり、その解析手法が有用になると考えられる。

4. 研究成果

4.1. 電界放出電子線を用いた低速電子回折法の開発

4.1.1. 原理

まず、本研究手法の原理を示す。図1(a)に探針と試料の模式図を示す。探針・試料間距離は数百ナノメートル離し、数十ボルトのバイアス電圧(探針側が負)を印加する。図1(b)に電子の感じるポテンシャルの概念図を示す。バイアス印加によりポテンシャル障壁が薄くなってトンネル効果が生じ、探針のフェルミ準位(E_F)近傍の電子が探針・試料間の真空領域に電界放出される。その電子はポテンシャルによって加速されながら試料表面へと向かう。電界放出された直後の電子の運動エネルギーは小さいので、電子ビームの軌跡は電気ベクトルに沿って直線的である。試料表面に入射した電子ビームは散乱され、一部は再び真空側へと跳ね返ってくる。このとき、弾性散乱

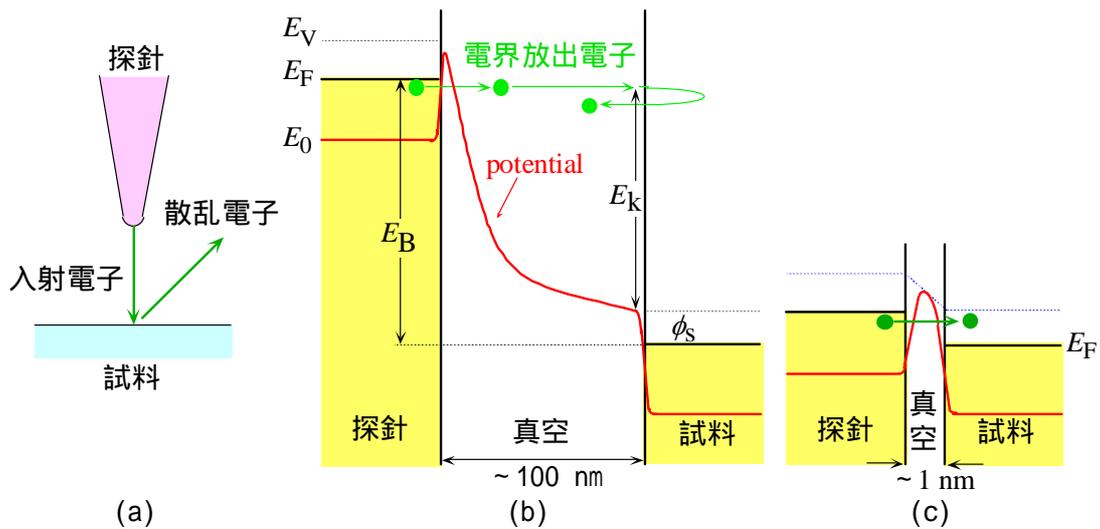


図 1. (a) 探針と試料の模式図。 (b) 本研究装置のポテンシャル概念図。 (c) STM のポテンシャル概念図。

された電子のみを検出すれば、試料表面の構造の情報が得られる。しかし、後方散乱された電子は、探針・試料間のポテンシャルにより再び試料側へと引き戻されるので、引き出し電極を用いて探針・試料間の空間から真空側へと引き出す必要がある。このとき、できるだけ散乱パターンの歪みが少なくなるように設計を行う必要がある。

4.1.2. 初期の実験

本研究の初期の段階においては、既存の装置を改造して散乱パターンの検出効率を測定する実験を行った。それにより、(1) マイクロチャンネルプレートを使用することにより十分な感度を得られること、(2) 数十ボルトのバイアスで安定して電界放出ビームを得られること、などを確認することができた。さらに、散乱電子の検出効率向上のため、探針シールドを設け、その有効性を確認することができた。探針シールドは、探針・試料間の電場の影響を少なくして、散乱電子を真空側へ効率よく引き出すために設けた電極で、探針と同軸円筒型になっている。図 2 に探針シールドの効果を検討した計算結果を示す。探針シールドに探針と同じ電圧を印加した場合 (図 2(b) 探針シールドがない場合に相当する)、試料表面で後方散乱された電子は再び試料側へ引き戻されてしまう。探針シールドに適切な正の電圧を印加すると、後方散乱した電子を図 2(c) のように探針・試料間の領域から真空側へ引き出すことが可能である。実際に散乱パターンの強度を探針シールドの電圧に対してプロットすると、探針シールド電圧増大に伴って散乱パターンの強度が強くなることを確認することができた。

しかし、試料表面に対して平行な方向へ散乱電子を引き出すと、電場の影響によって散乱パターンが大きく歪んでしまい、散乱パターンの解釈が困難であることがわかった。そこで、本研究

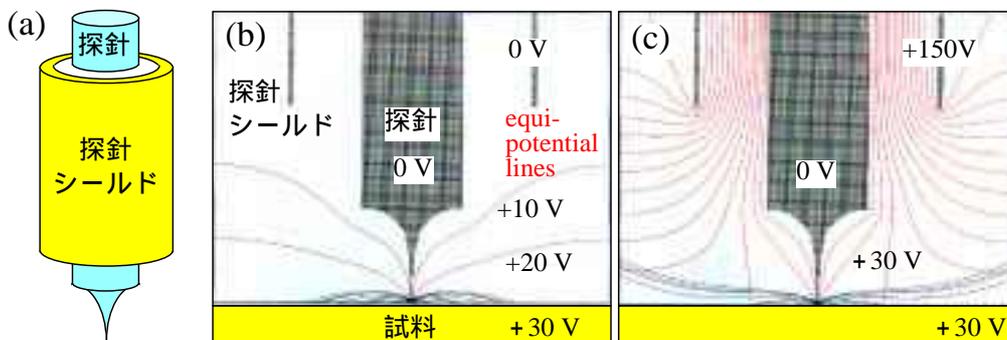


図 2. (a) 探針シールドの形状と (b),(c) 電場と散乱電子の軌跡の計算。

で製作する装置においては、表面垂直方向に散乱電子を引き込み、表面構造の対称性を保った散乱パターンが得られるように工夫した。

4.1.3. 装置の設計

初期の実験結果を受けて、本研究では (1) 試料表面垂直方向に散乱電子を引き込む、(2) 探針先端の形状を評価・制御できる、という点に配慮して装置の設計を行った。製作した装置の概略図を図4に示す。装置は散乱パターンの測定を行う測定室(図4右)と探針や試料の調整を行う準備室(図4左)で構成されている。

準備室においては電界イオン顕微鏡 (FIM) により探針先端の原子配列制御と確認を行う。また、電界電子顕微鏡 (FEM) によりプローブ電子線の形状評価を行う。探針はヘアピン状のタンタルワイヤーにスポット溶接されており、このタンタルワイヤーに通電することにより加熱清浄化を行うことができる。1000 程度まで加熱するため、探針シールドから着脱できる構造とした。絶縁材料として窒化アルミニウムを用いることにより、絶縁性能・熱伝導性能・真空性能を満足させることができた。

測定室の基本構造は走査トンネル顕微鏡 (STM) と同等であり、100V までのバイアス印加と、散乱パターン測定のための改良が加えられている。電界放出ビームは探針から図の下向きに放出され、試料表面で後方散乱された電子を図の上向きに引き込む。探針シールドと引き込み電極に適切な電位を印加することにより、散乱角度に応じて適度に分散させてスクリーンへと投影する。スクリーンの前にはグリッドが配置されており、非弾性散乱電子を除去することができる。グリッドを透過した電子はマイクロチャンネルプレートで増幅されてスクリーンで蛍光を発する。蛍光スクリ

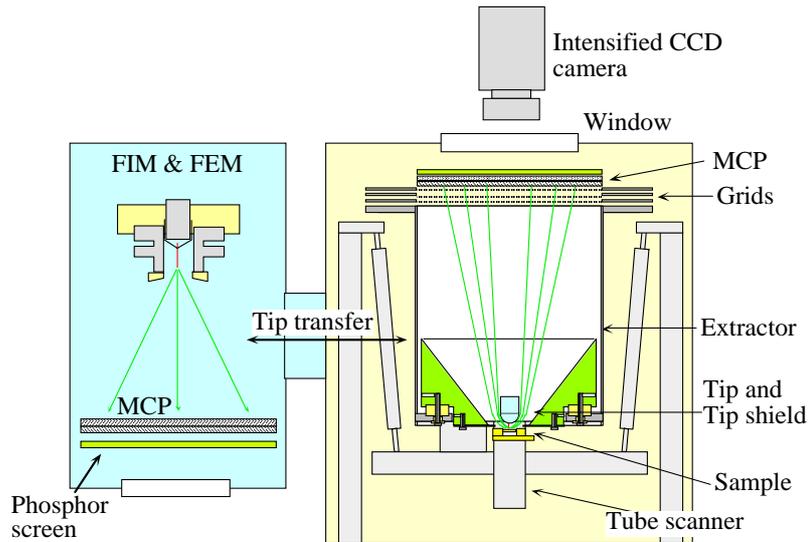


図3. 本研究で設計・製作した装置の概略図。

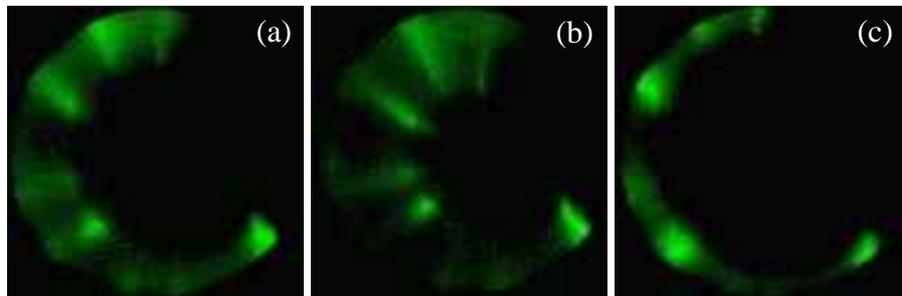


図4. Cu(001) 表面からの散乱パターン。Bias 75.5V, 電流 0.15nA。 (a) 探針シールド 150V, 引き込み電極 112V (b) 探針シールド 160V, 引き込み電極 112V (c) 探針シールド 150V, 引き込み電極 116V。

ーンに映し出された散乱パターンを高感度 CCD カメラを用いて測定し、パソコンにデータを転送して場所ごとの散乱強度を測定できるシステムを構築した。

歪みの少ない散乱パターンを得るためには電場を整える必要がある。このため、散乱電子の軌道に沿うように引き出し電極の形状を設計し、できるだけ探針の軸に対して対称な散乱パターンが得られるようにした。ただし、本研究装置では探針および探針シールドを支えるホルダーが存在するため、影になる部分が存在する。また、低速の電子線を用いるので、地球の磁場を遮蔽するためにミュウメタルで測定室チャンバーを製作し、磁性材料をチャンバー内部で使用しないようにした。

4.1.4. 散乱パターンの測定

試料には Cu(001) 表面を用いた。Bias 75.5 V, 電流 0.15 nA において得られた散乱パターンの例を図 4 に示す。この実験で用いた探針からの電界放出電子ビームは、表面垂直方向から 35° 斜めに傾いていたため、得られた散乱パターンも全体的に左下の方向へ偏っている。散乱パターンの全体的な形状は、中心部に探針シールドの影があるドーナツ型である。探針シールドの電位を増加させると、図 4(a) のパターンは (b) のようにスクリーン中心部へ集まり、引き込み電極の電位を増加させると (c) のように外側へ広がっていく。このような散乱パターンの特徴は、探針シールドと引き込み電極を用いた電子光学系設計時の予想とよく一致していた。

ドーナツ型の領域の中に、いくつかの明るい領域が観察された。これらは回折パターンである可能性が高いので、グリッドの電圧を調整して、弾性散乱電子のみを観察した。図 5 は Bias 82.3 V, 電流 0.15 nA のときの散乱パターンである。図 5(a) はグリッド電圧を 50 V に設定しているため、ほぼ全ての散乱電子を引き込んで観察している条件である。これに対して、図 5(b) はグリッド電圧を 15V に設定しており、弾性散乱電子のみを観察している条件である。バックグラウンドと短針ホ

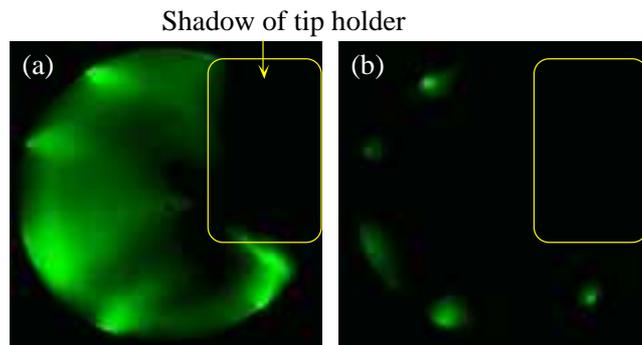


図 5. Cu(001) 表面からの散乱パターン。Bias 82.3V, 電流 0.15nA, (a) グリッド 50V, (b) グリッド 15V。

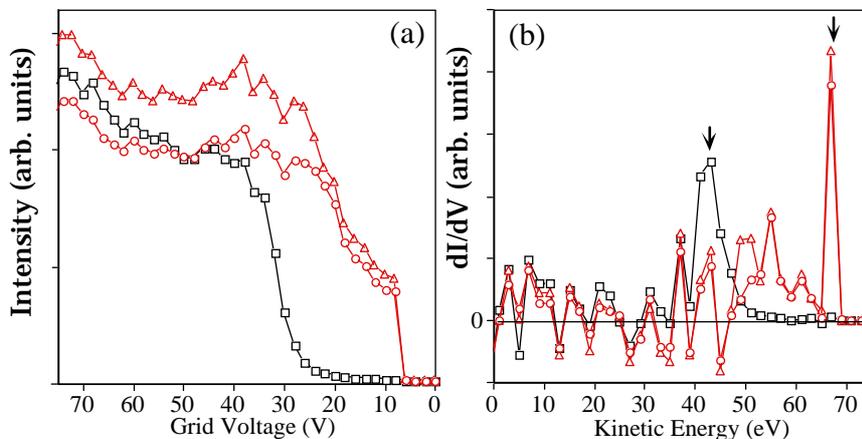


図 6. (a) 散乱強度のグリッド電圧依存性。(b) 散乱強度の微分。 とは回折スポットの部分。 はそれ以外の部分。

ルダのヘリの部分の強度が消えて、5つの明瞭なスポットを観察できた。

図6に散乱電子のエネルギー分布を測定した結果を示す。本実験装置においては、探針の電位を基準とし、試料に正のバイアス電圧を印加しているため、グリッド電圧が小さくなると運動エネルギーの高い電子しか通過できなくなる。グリッド電圧が探針の仕事関数(5V程度)より小さくなると散乱電子は全て通過できなくなる。逆に、グリッド電圧を十分大きくするとほとんど全ての散乱電子が通過できるようになる。図6の○と△の点は、回折スポットと思われる領域の強度をグリッド電圧に対してプロットした結果で、グリッド電圧5V程度のところに閾値を持っている。一方、□の点は回折スポットではないと思われる領域の強度をグリッド電圧に対してプロットした結果で、グリッド電圧30V程度のところで急激に減少している。これらの実験値を微分したのが図6(b)である。横軸は、探針の仕事関数を5Vと仮定して、散乱電子の運動エネルギーに置き換えた。○の点は運動エネルギー70Vのところに明瞭なピークを持っている。この実験ではbiasが75Vであったので、運動エネルギー70Vは弾性散乱電子に相当する。一方、□の点は運動エネルギー40V程度のところにピークがあり、非弾性散乱電子であることがわかる。また、この実験の結果、運動エネルギー30V以下のエネルギーの低い2次電子はほとんど検出されないことがわかった。これは、探針・試料間のポテンシャルにより、運動エネルギーの小さな2次電子はすぐに試料側へ引き戻されてしまうためと考えられる。このことから、本研究の探針・試料の配置はハイパスフィルターの役割をしていることがわかった。

図5(b)のパターンの起源を明確にするために、散乱電子の軌跡を計算した。計算にはSIMIONという市販のソフトを使用した。装置全体の計算を行うのは領域が広すぎるため、図7(a)のように探針シールド周辺までの領域について計算した。探針・試料間の距離は230μmであった。探針からの電界放出電子は試料垂直方向から35°傾いていることが電界電子顕微鏡像からわかっていたので、探針先端正面からその方向にずれた位置から散乱電子の軌跡を計算した。図7(b)の黒い点は、あらゆる角度に散乱された場合について電子の軌跡を計算し、図7(a)の上端部へ到達したときの位置をプロットした結果である。2つの隣り合う黒い点は散乱角が5°異なる。探針シールドの影が中央部に生じたドーナツ型であるが、電界放出電子が傾いていることにより、その方向へ全体的にずれたパターンとなっている。バイアス電圧82.3VにおけるCu(001)清浄表面からの回折ビームには(00), {10}, {11}が存在するが、{11}ビームは表面平行方向近くに散乱されるため、今回の実験条件では観察できなかったと考えられる。(00)ビームは、入射電子線が表面垂直である場合には検出できないが、今回は入射電子線が35°傾いていたために検出できた。{10}ビームはスクリーンの中心を対称軸として4つの等価なビームとなるはずであるが、入射電子線が傾いていたために、図の左下にずれてしまった。計算で得られた1つの(00)ビームと4つの{10}ビームの位置は、実験で得られたパターンと完全ではないが良い一致を示している。以上のことから、探針先端からの電界放出電子線を用いて、後方散乱の回折パターンの観察に始めて成功したと考えられる。

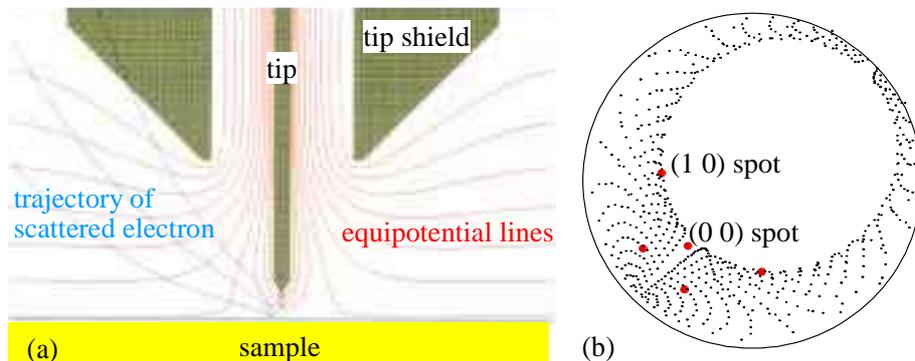


図7. 散乱電子の軌跡の計算。(a) 計算した領域の断面図と、等電位面、および電子の軌跡。(b) 上端に到達したときの位置をプロットした図。黒い小さな点は、あらゆる方向への散乱を計算した結果。5つの大きな点は(00)および{10}回折ビームの位置。

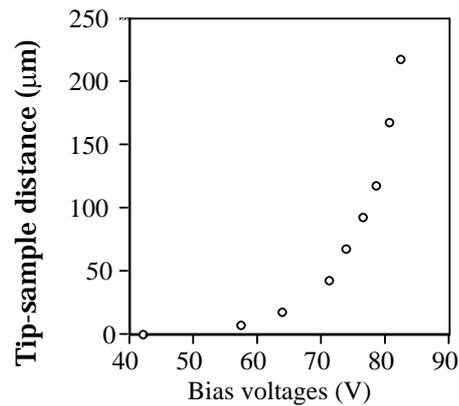


図 8. 探針 - 試料間距離のバイアス電圧依存性。

この回折パターンを得たときの電子線照射領域を見積もるために、探針 - 試料間距離を測定した。探針から放出された電子線は、ほぼ直線的に試料まで進む。従って、電界放出顕微鏡でビームの開き角を測定しておけば、探針 - 試料間距離から試料表面でのプローブ領域を求めることができる。この探針の場合、開き角が 10° であったので、バイアス電圧が 70V, 80V のとき、それぞれプローブ領域は $12\cdot\text{m}$, $60\cdot\text{m}$ と見積もられた。図 8 に探針 - 試料間距離の bias 依存性をプロットした。プローブ領域を $1\cdot\text{m}$ 以下にするためにはバイアス電圧を 50V 程度以下にする必要がある。Cu(001) 清浄表面の場合、バイアス 50V のときの $\{1\ 0\}$ ビームは試料表面平行方向に近い散乱角度となるため、この実験条件では測定できなかった。また、 $\{0\ 0\}$ ビームは探針 - 試料間距離が近づくと、入射電子線が傾いていても引き出すことはできなかった。バイアス電圧 50V 以下で回折スポットを測定するためにはより長周期の単位格子を持つ表面を使う必要があり、現在、Si(001)-(2x1) 表面での実験準備を進めている。

4.1.5. タングステン探針の製作と評価

タングステンワイヤーを電気分解により切断すると、先端の尖った探針を得ることができる。電解溶液には水酸化ナトリウム水溶液を、対極には白金円電極を使用した。水酸化ナトリウム水溶液の液面に白金円電極を浸し、その中心にタングステンワイヤーを入れて電解する。白金円電極に近い部分が細くなっていき、最後は液中のワイヤー部が自重で落下する。切断されると同時に先端が丸まらないように電解を終了させる。電源は自作して用いた。液中のワイヤーの長さなどを調整することにより、先端が細長い探針を再現性良く作成できるようになった。

この探針を装置に取り付け、通常の走査トンネル顕微鏡でシリコン清浄表面の観察を行った。探針の先端が細長いことと、探針の周りに探針シールドなどが装着されているという特殊な事情があったが、Si(001) 清浄表面の (2x1) 構造を観察することができた。これにより、同一の探針を

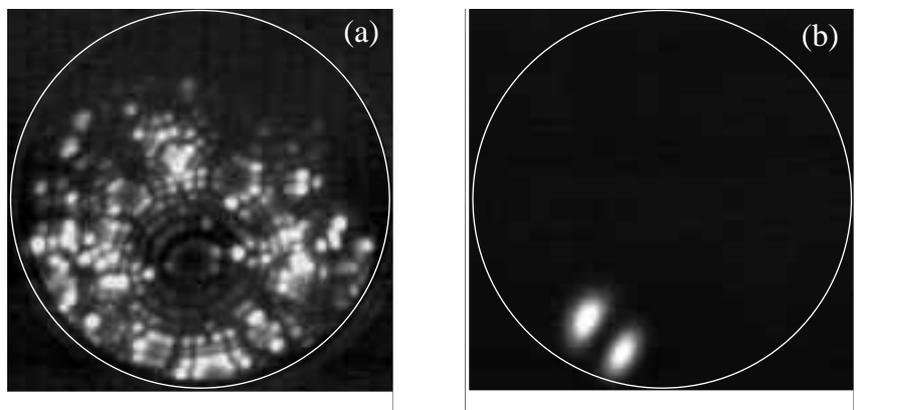


図 9. 通常のタングステンワイヤー (多結晶) から作成した探針の (a) FIM 像と (b) FEM 像。

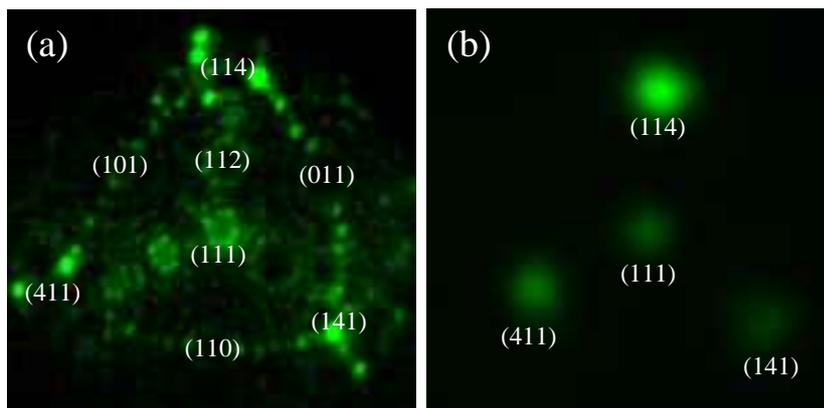


図 10. [111] 軸配向単結晶タングステンワイヤーから作成した探針の (a) FIM 像と (b) FEM 像。

用いて STM の実験もできることがわかり、STM 像と回折パターンの比較が可能であることを確認することができた。

探針先端の典型的な電界イオン顕微鏡像および電界放出パターンを図 9 に示す。ごく普通のタングステンワイヤーは、ワイヤーを作るときに [110] 方向に結晶軸が揃うことが知られている。このため、できた探針の先端はほとんどの場合 (110) 面が出ている。図 9(a) の FIM パターンでも先端に (110) 面が形成している様子がわかる。この (110) 面は、bcc 構造であるタングステンの最も安定な面であり、他の面と比べて広い平らな領域を形成する。電界は尖った部分に集中するので、平らな (110) 面からは電界放出は生じにくい。このため、図 9(b) のように (110) 面の縁の部分からの電界放出が優勢となる。4.1.4 の散乱パターンの測定において、プローブ電子線が表面垂直方向から傾いていたのはこのためである。電界蒸発などにより電子線の開き角を小さくすることはできたが、傾きを修正することはできなかったため、特定の軸を向いた単結晶タングステンワイヤを用いることとした。

タングステンの [111] 軸は 3 重回転対称で、先端に 1 個のタングステン原子が存在する可能性が高い。また、(110) 面と異なり平らで広い面ができにくいいため、電界が集中して電界放出しやすい。ここからプローブ電子線を得ることができれば探針の軸と一致しているため、表面への垂直入射の条件が得られると共に、電場の対称性も保つことができるはずである。図 10 に [111] 軸を向いた単結晶タングステンワイヤーから作成した探針の FIM 像と FEM 像を示す。中心部に (111) 面がでており、3 重回転対称の探針先端形状を確認できる。FEM 像においては、(111) 面からの電界放出が観察されており、ビームの拡がりもかなり小さい。ただし、そのまわりに 3 つの {114} 面からの電界放出も生じている。今後、{114} 面などの周囲からの電界放出を抑えることに

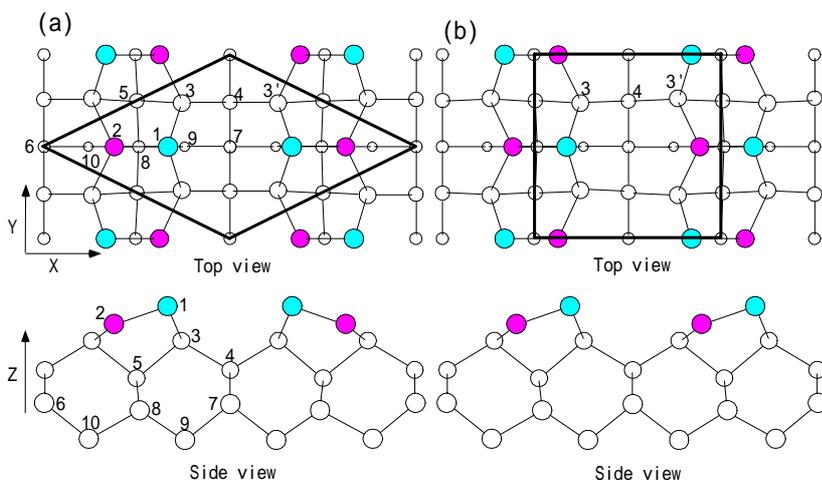


図 11. Si(001) 清浄表面の構造モデル。(a) c(4x2) 構造。(b) p(2x2) 構造。

より、シャープなプローブ電子線を得て、回折の実験へ用いていきたい。

4.2. Si(001)-c(4x2) 構造の低温における電子線照射効果の研究

4.2.1. 背景

Si(001) 表面は表面最上層の原子がダイマー列を形成し、室温で (2x1) に再構成している。各ダイマーは 18° 程度傾いており、この表面を 150 K 以下に冷却すると傾斜ダイマーの向きが交互に整列して c(4x2) 構造になる。室温で (2x1) に観察されるのは、傾斜ダイマーのフリップフロップ運動が激しく起きているためである。第一原理計算によると最安定構造である c(4x2) 構造と、隣の列の並び方が異なる p(2x2) 構造とのエネルギー差は数 meV 程度しかない。ただし、c(4x2) と p(2x2) 構造の間のバリアは 200 meV 程度である。図 11 に c(4x2) および p(2x2) 構造を示す。最近になって STM を用いた複数のグループの実験で、40 K 以下の低温において (2x1) や p(2x2) の像が得られ、最安定構造についての議論が再燃した。さらに、低速電子回折による研究でも c(4x2) 構造に起因する回折強度が 40 K 以下で弱くなるのが見つかり、低温における相転移であると提案された。

Si(001) 表面はさきがけ研究で開発している装置の原理実験を行う重要な表面であることから、この低温での構造変化に関して通常の低速電子回折を用いた詳しい実験を行った。

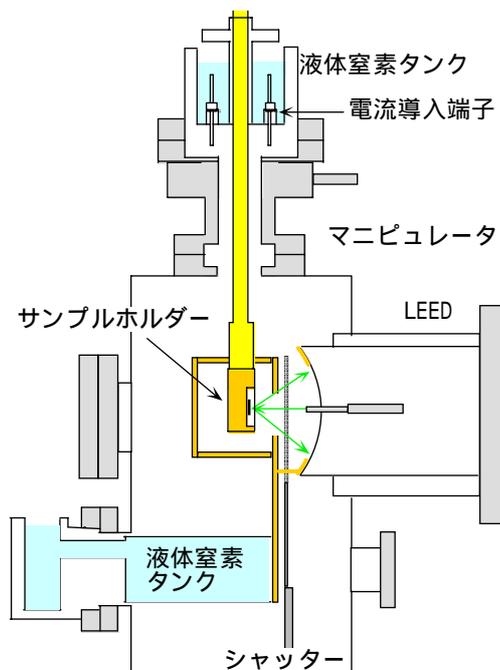


図 12. 低温用の低速電子回折装置の概略図。

4.2.2. 低温低速電子回折装置の設計

試料表面を確実に 40 K 以下に冷却するために、液体ヘリウムを用いた低温用低速電子回折装置を設計・製作した。図 12 に装置の概略図を示す。低速電子回折では試料前面の広い領域に散乱された電子を検出するため、放射熱による試料温度の上昇が問題となる。そのため、低速電子回折装置の第一グリッドを液体窒素で冷却するなどの工夫をした。その結果、20 K までの冷却が可能となった。また、温度コントロールが必要なため、シリコン基板を用いたヒーターを取り付けた。Si(001) 表面は残留ガスにより容易に汚染されてしまうので、実験中の真空度が 3×10^{-11} Torr 以下、試料クリーニング中でも 1×10^{-10} Torr 以下となるようにした。

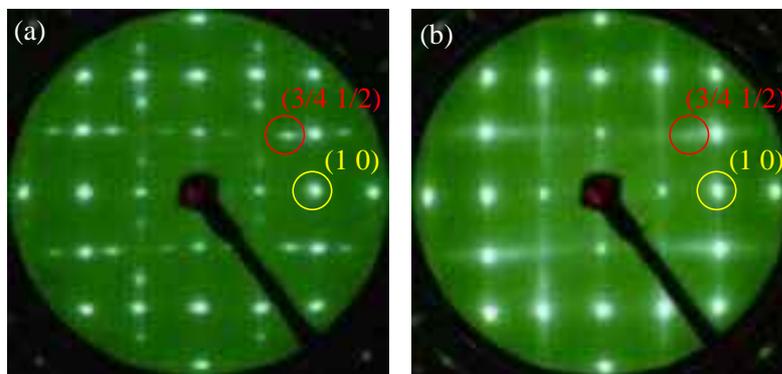


図 13. Si(001) 清浄表面の 24 K における LEED パターン。(a) 観察開始直後。(b) 観察開始から 50 秒後。

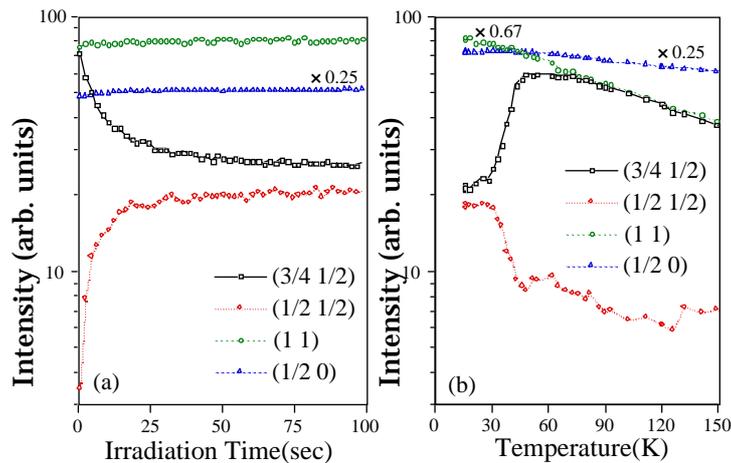


図 14. (a) 24 K におけるスポット強度の時間変化。(b) スポット強度の温度変化。

4.2.3. 電子線照射効果の測定

図 13 に Si(001) 清浄表面の 24 K における観察開始直後と 50 秒後の低速電子回折パターンを示す。観察直後にはシャープな $c(4 \times 2)$ パターンが得られた。このことから、24 K においても最安定構造は $c(4 \times 2)$ 構造であることがわかった。この表面をしばらく観察していると $1/4$ 次の回折スポットが弱くなり、ストリーク状のパターンへと変化していった。このような現象は 80 K では起こらないので、40 K 以下でのみ起こる電子線照射効果である。図 14 (a) にスポット強度の時間変化をプロットした。(3/4 1/2) スポット強度が急激に減少すると共に (1/2 1/2) スポット強度が増大している。また、整数次のスポットや $1/2$ 次のスポットにはほとんど変化がみられない。このような強度変化は 150 K 付近で起きる秩序 無秩序相転移とよく似ていて、ダイマー列内の関係は保たれているが、ダイマー列間の秩序がなくなったことに対応する。図 14 (b) は電子線を当て続けながら試料を冷却して測定した結果である。電子線を当て続けていたため、電子線照射効果により減衰が起きた後の回折強度を測定していたことになる。120 K から 80 K まではデバイ・ワラー則にのっとり強度増加が見られたが、(3/4 1/2) スポット強度は 40 K 付近で急激に減少している。他のグループの研究で、低温において新たな相転移が見つかったという誤った報告がなされたのはこれが原因である。

低温でのみ起こる電子線照射効果の原因を明らかにするために、詳細な実験を進めた。その結果、電子線照射効果は電流に比例しており、1 個の電子により引き起こされている現象であることが明らかになった。電子エネルギー依存性では 90 eV 付近で急激な増大が見られ、電子励起が関

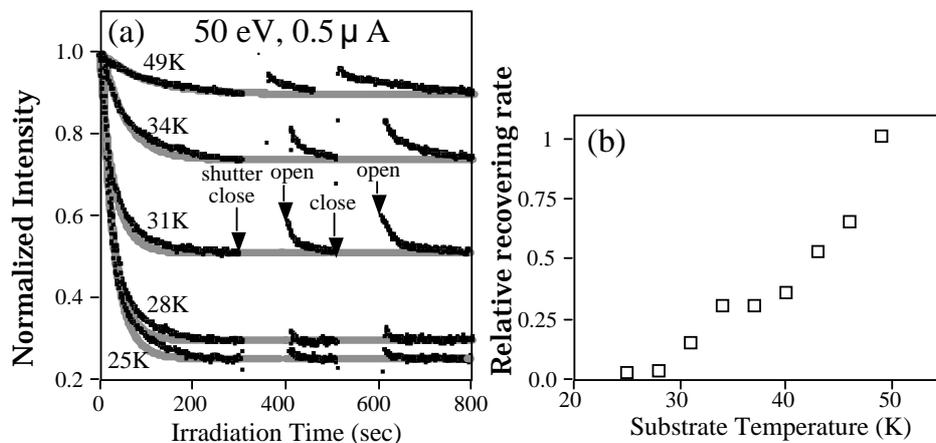


図 15. (a) (3/4 1/2) スポット強度の時間変化。途中でシャッターの開閉を行った結果。(b) 自然に強度が回復する速さの温度依存性。

係していることが示唆された。

4.2.5. 低温における $c(4 \times 2)$ 構造の回復

図 15(a) に温度による $(3/4 \ 1/2)$ スポット強度の時間変化を示す。800 秒後にはどの温度でも平衡状態に到達しているが、その強度が異なる。これは、電子線照射効果による $c(4 \times 2)$ 構造の変化が温度によって異なるだけでなく、一度壊された $c(4 \times 2)$ 構造が再び回復する過程との競合であることを示している。この回復効果が電子線照射によるものかどうかを明らかにするために、試料と LEED 装置の間のシャッターを開閉した。その結果、シャッターを閉じている間に $c(4 \times 2)$ 構造が回復することがわかった。この回復効果は温度が高いほど著しく、28 K 以下ではほとんどなくなることがわかった。図 15(b) に回復効果を温度に対してプロットした。この回復効果は電子線があたっていないときにも起こるので、電子線照射効果ではなく、Si 表面自身が持つ性質である。 $c(4 \times 2)$ 構造ができていない領域の真ん中で1個のダイマーがフリップフロップを起こすときに通る障壁は 200 meV と見積もられており、40 K 程度の低温ではほとんど起こらないはずである。しかし、電子線照射による構造変化がダイマー列に沿って起こり、ある長さで止まっているのであれば、ドメインの境界にあたる部分のフリップフロップを起こすときに通る障壁は周りの環境が違うため 100 meV 程度まで減少していると考えられる。この場合、40 K 程度でも、確率は小さいが秒単位での回復効果が現れていることが予想できる。

5 自己評価:

さきがけ研究で設計・製作した装置による成果がようやく出始めたところで、当初の予定と比べてかなり遅れてしまった。当初の予定では、研究の前半は既存装置を改良して研究を進めることにより、回折パターンを得ることができると考えていた。しかし、既存装置では電場の対称性を十分に達成することができなかつたために、明瞭な回折パターンを得ることができなかった。このため、回折パターンが得られたのは本研究で製作した装置による実験が軌道に乗ってからのことになった。新たに製作した装置は、大きなトラブルはなかったが、FIM, FEM, 探針加熱、試料クリーニング、散乱パターン測定部のうちの1つでも問題があると測定が不可能であるため、小さなトラブルの解消に時間がかかってしまった。このため、新しい装置で順調に実験ができるようになったのは最終年度の途中からとなってしまった。また、これは予想していたことであるが、探針先端の形状制御が難しかったこともあり、回折パターンが得られたのは研究期間の終了間際となってしまった。また、微小領域をプローブするという目標には達していないので、これからさらに研究を進めていきたい。

一方、原理実験の測定対象として選び、通常の低速電子回折を用いて行った Si(001) 清浄表面の低温での研究は、興味深い展開となった。現在も順調に研究が進んでおり、低温でのみ起こる電子線および光誘起構造変化のメカニズムの解明に迫っている。

既存の測定装置を使う実験に比べて、新しい測定法の開発が如何に困難であるかを思い知らされた結果であるが、困難さは感じていても不可能と感ずる事はないので、今後も地道に研究を進めていきたい。

6 研究総括の見解:

表面物性を原子レベルで明らかにするため、20 世紀後半に低速電子線回折と走査トンネル電子顕微鏡という強力な2つの方法が出現した。ミクロに不均一な表面の原子配列を明らかにするためにはこれらを融合させた測定系が望まれる。特に粒子線を照射したシリコン清浄表面の振る舞いは複雑であり、両者とも重要である。本研究はこの目的を正面から取り上げ3年余の研究期間で一応のシステム開発を終え、回折パターンの観測に成功している。

ただし、研究報告に詳述されているように新しい装置内部の電界分布は予想以上に複雑であり、電子ビームの精密な制御のために解析、試作、評価を何度も繰り返すことが必要であった。平

行して既存の電子回折装置を用いてシリコン表面の相変化を詳細に調べ、新規な知見を得ることに成功している。研究成果は Phys.Rev., Surface Science, Phys Rev. Lett., JJAP 等に 6 篇発表し、1 件の特許出願がある。

前人未到の装置開発には予想外の事態が数多く発生するものであり、必ずしも研究が遅延しているとは当たらない。3 年余の実績を踏まえてさらに発展することを期待したい。これらを勘案し、全体としてほぼ予想の程度の成果が出ていると判断します。

7 主な論文等:

【論文】

S. Mizuno, J. Fukuda and H. Tochiyara

Extraction of scattered low-energy electrons in field emission conditions.

Surf. Sci. 514 (2002) 291-2977.

S. Mizuno, Y. O. Mizuno, H. Tochiyara

Structure determination of indium induced Si(111) reconstructed surfaces by LEED analysis: $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30$ and (4×1) .

Phys. Rev. B 67 (2003) 195410.

S. Mizuno, J. Fukuda, M. Iwanaga and H. Tochiyara

Scattering patterns and energy distribution of the scattered electrons under field emission condition of scanning tunneling microscopy.

Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) 5501-5505.

S. Mizuno, T. Shirasawa, Y. Shiraishi and H. Tochiyara

Structure determination of Si(001)- $c(4\times 2)$ surfaces at 80 K and electron beam effect below 40 K, studied by low-energy electron diffraction

Phys. Rev. B 69 (2004) 241306(R).

Ground state of the Si(001) surface revisited - is seeing believing?

T. Uda, H. Shigekawa, Y. Sugawara, S. Mizuno, H. Tochiyara, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, K. Nakatsuji, H. Kawai and F. Komori

Prog. Surf. Sci. **76** (2004) 147-162.

Electron beam-induced disordering of the Si(001)- $c(4\times 2)$ surface structure.

T. Shirasawa, S. Mizuno and H. Tochiyara

Phys. Rev. Lett. (2005) in press.

【特許】

発明者:水野清義

発明の名称:電界放出低速電子回折用引き込み電極及びそれを用いた電子回折装置

出願人:科学技術振興機構

公開番号(公開日)2005 - 026169(平成 17 年 1 月 27 日)

出願番号(出願日):2003-270105 号(平成 15 年 7 月 1 日)

【主な講演】

Possibility of nanometer-scale low-energy electron diffraction

S. Mizuno, J. Fukuda

7th International Conference on the structure of surfaces (2002.7)

Nanometer-scale surface structure determination: Developments in low-energy electron diffraction

Seigi Mizuno

The first international congress on bio-nanointerface (2003.5) 23D-15-L5.

Si(001) 表面の低温 LEED による観察 (シンポジウム)

水野清義、白澤徹郎、白石雄一郎、栃原浩

日本物理学会 2003 年秋季大会 (2003.9)

Development of LEED using STM tips as a field emission gun

S. Mizuno, M. Iwanaga and H. Tochihara

7th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (2003.11)

Low-energy electron scattering at surfaces using STM tips as a field emission gun

Seigi MIZUNO, Masayuki IWANAGA and Hiroshi TOCHIHARA

49th International Field Emission Symposium (2004.7)

Development of a low-energy electron diffraction using field emission from STM tips

Seigi MIZUNO, Masayuki IWANAGA and Hiroshi TOCHIHARA

VIII European Conference on Surface Crystallography and Dynamics (2004.7)

Electron beam irradiation effect in LEED measurement of Si(001) below 40 K

Tetsuroh Shirasawa, Seigi Mizuno and Hiroshi Tochihara

VIII European Conference on Surface Crystallography and Dynamics (2004.7)

Si(001)-c(4x2)構造の低温での電子線照射による無秩序化

水野清義

ISSP ワークショップ「ナノスケール表面物性の現状と展望」