

分光分析による表面物理化学

近藤剛弘



筑波大学 数理物質系 物質工学域



筑波大学 数理物質融合科学センター (CiRfSE)

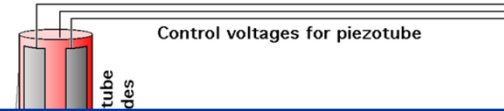
物質変換材料部

Acknowledgement

Nakamura-Kondo lab member



Low temperature STM



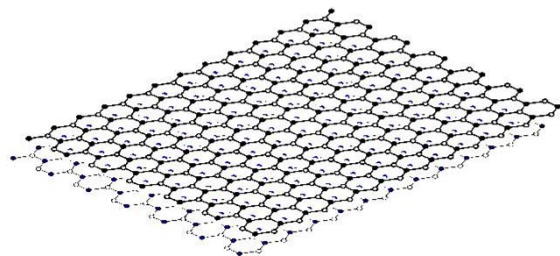
STM・STS計測では
固体表面の物理化学的な知見
特に物性や化学反応過程などを
原子分解能での顕微鏡観察と
局所分光計測で
明らかにすることが可能



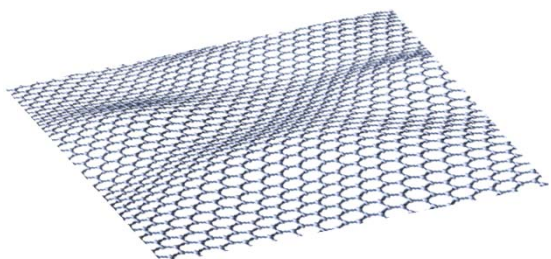
(LDOS) can be measured

グラファイト系炭素材料

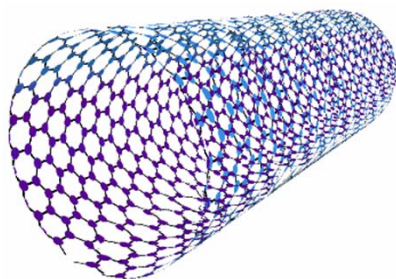
Graphitic material



Graphite (3D)



Graphene (2D)

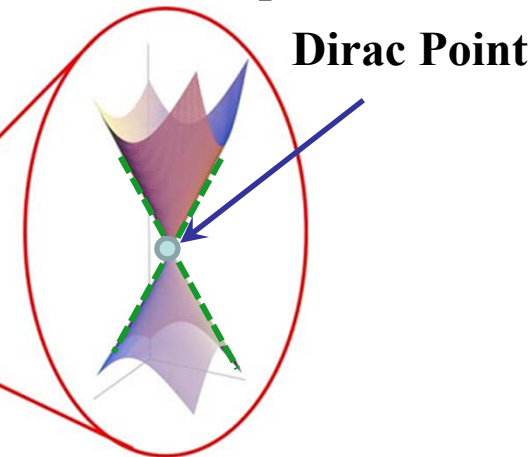
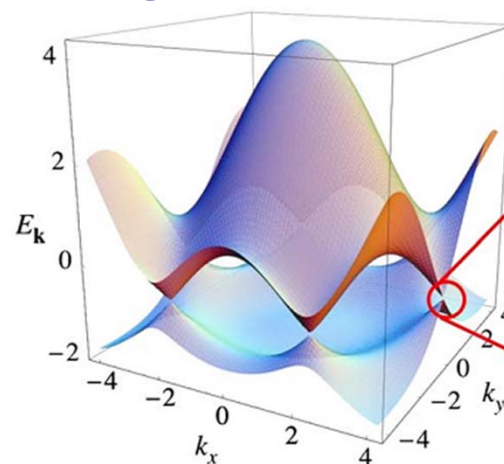


Carbon nanotube (1D)

Graphene shows specific physical and chemical properties among the graphitic materials **due to its unique electronic structure**

Zero-gap semiconductor

Linear dispersion



Dirac Point

Massless Dirac fermions

Graphene band structure

Outline

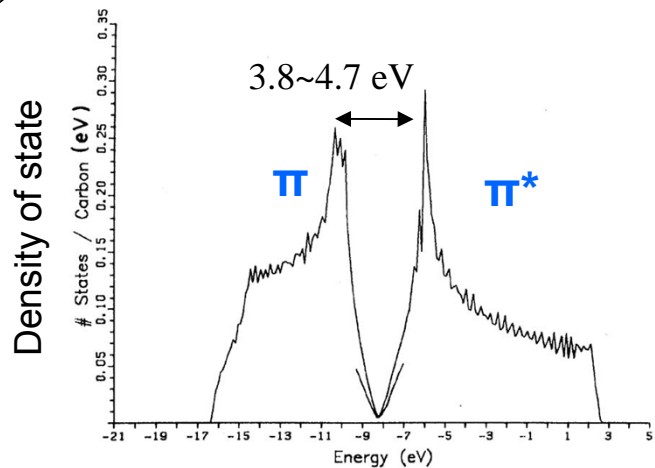
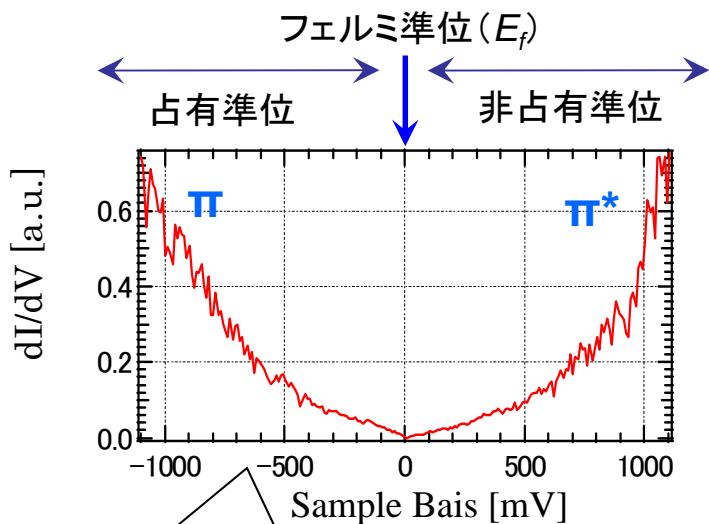
1. **グラファイトの点欠陥周辺に広がるエッジ状態の観測**
2. **ヘテロダイン走査型トンネル分光 (HSTS) の原理と応用**

研究背景

エッジ状態とは何か？

グラファイトの電子状態密度

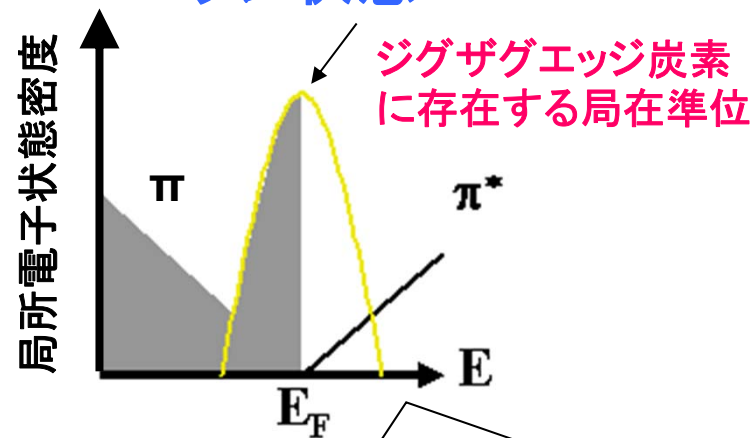
局所電子状態密度に対応



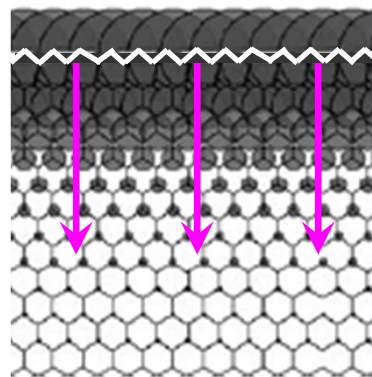
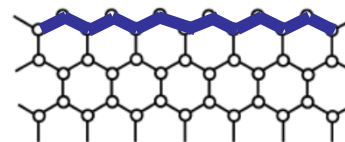
R. C. Tatar and S. Rabii, Phys. Rev. B, **25** (1982) 4126.

フェルミ準位近傍の電子状態が小さい

エッジ状態



グラファイトのジグザグエッジ



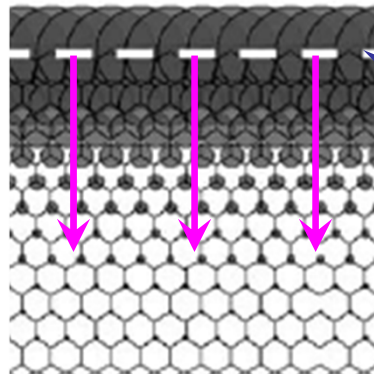
特徴:
エッジの垂直
方向に伝搬して存在する

Phys. Rev. B **73**, 085421 (2006).

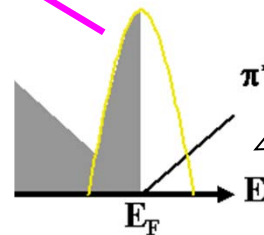
E_f 近傍の局所電子状態密度

Background and motivation

Non-bonding π electronic state (edge state) of graphite



Propagate to perpendicular direction



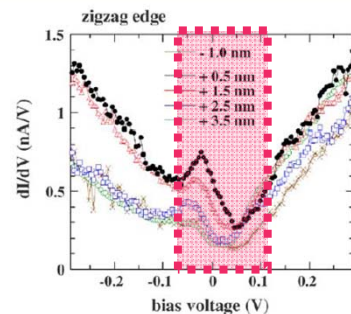
Key electronic state

- Graphene devices
- Graphene spintronics
- Graphite magnet
- Graphite superconductor
- Active site for catalysis

Phys. Rev. B 73, 085421 (2006).

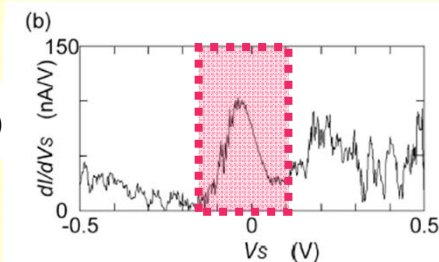
Scanning tunneling spectroscopy (STS) measurements verify the states

Fukuyama group



Y. Niimi, et al., Appl. Surf. Sci. 241, 43 (2005).

Enoki group



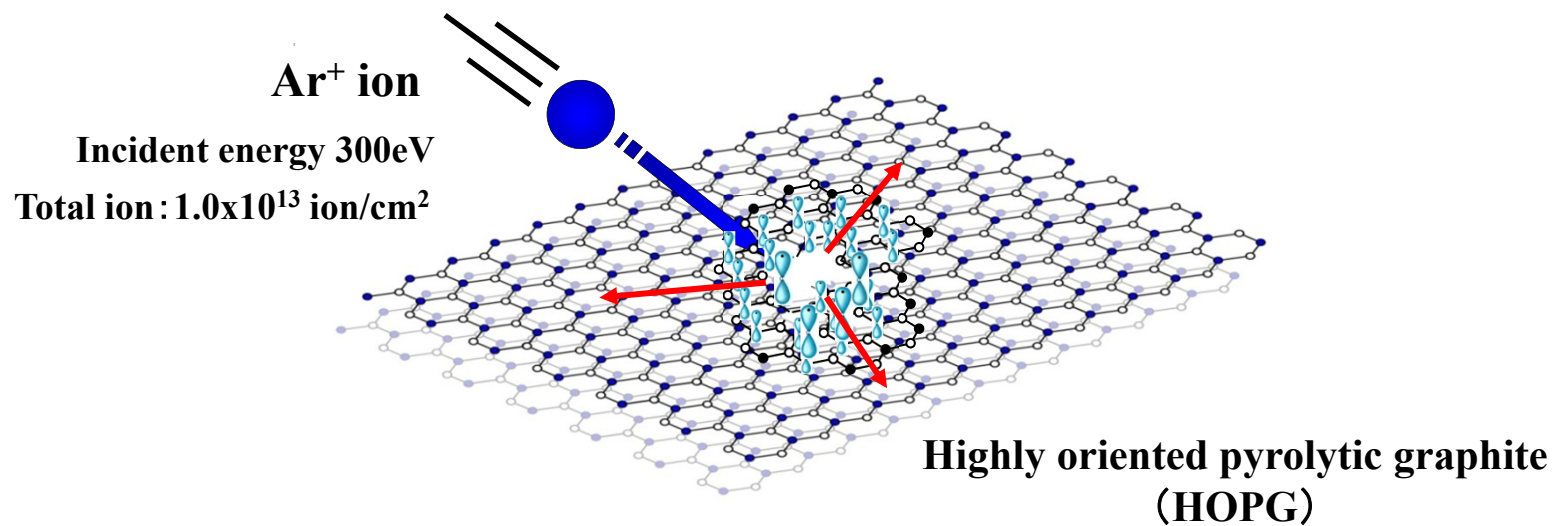
Y. Kobayashi, et al., Phys. Rev. B 71, 193406 (2005).

If we break π conjugated system, the states should appear even not around the zigzag edge

STS observation near the point vacancy

A single atom vacancy on the graphite has been created by the Ar⁺ ion bombardment

- Distinct LDOS peak appears around defect !
- Non-uniform state propagation !
- Oscillations of state energy and intensity !



Apparatus

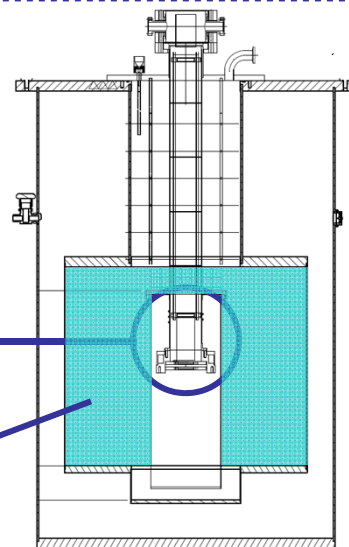
Low temperature STM



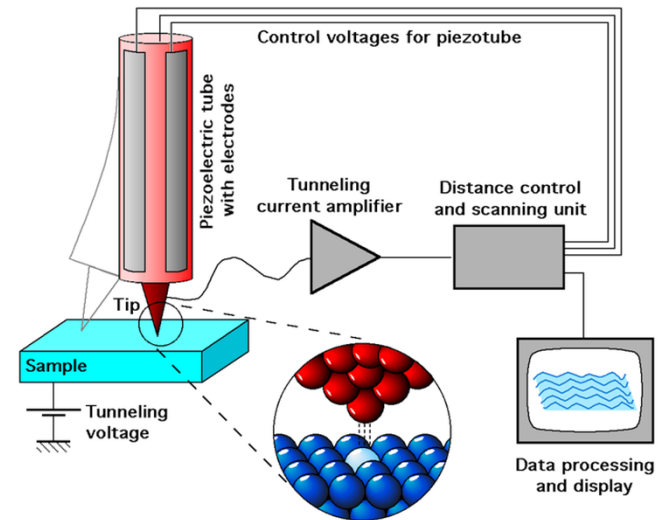
Measurement chamber

STM (USM1500)

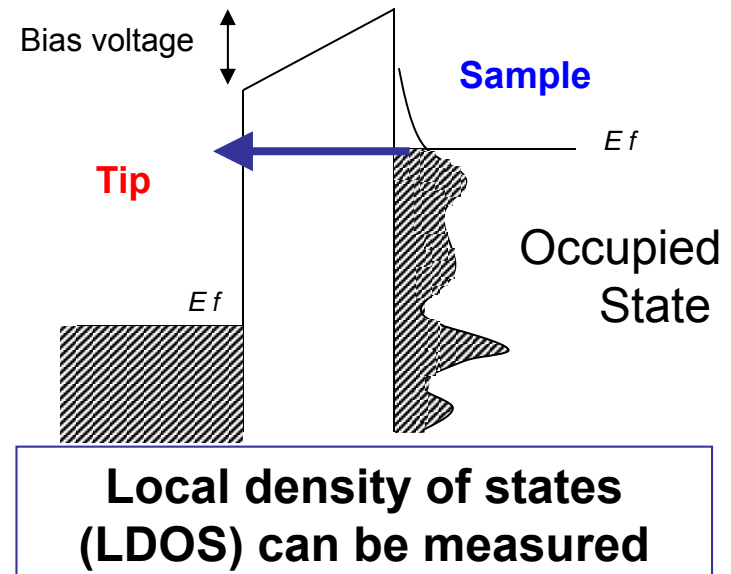
Liquid He



Scanning tunneling microscope (STM)



Scanning tunneling spectroscopy (STS)

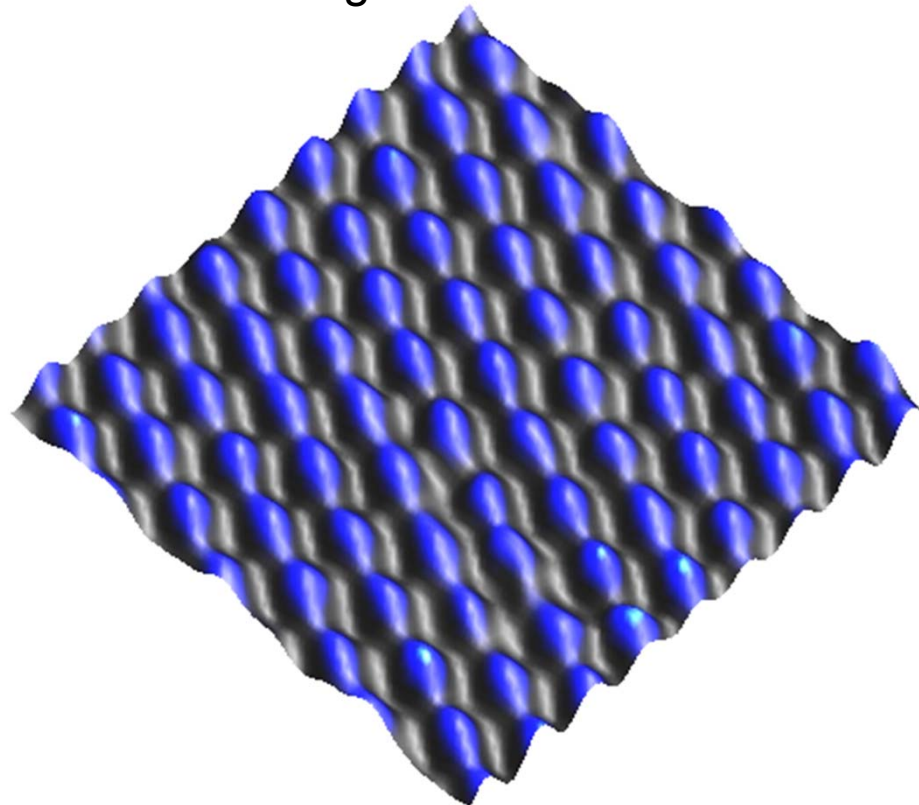


清浄なグラファイト表面のSTM像

高配向性熱分解グラファイト(HOPG, ZYA grade)

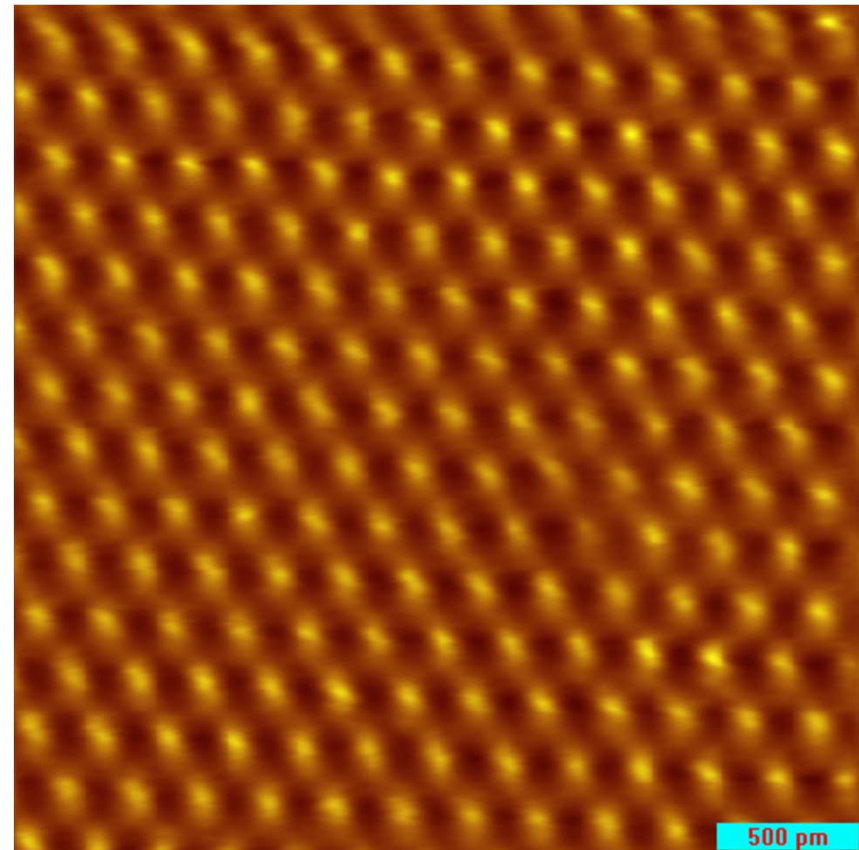
Cleaved in air and annealed at 900 K in UHV

STM image



$V_s = -0.5 \text{ V}$ $I_t = 150 \text{ pA}$ $2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$

STM image

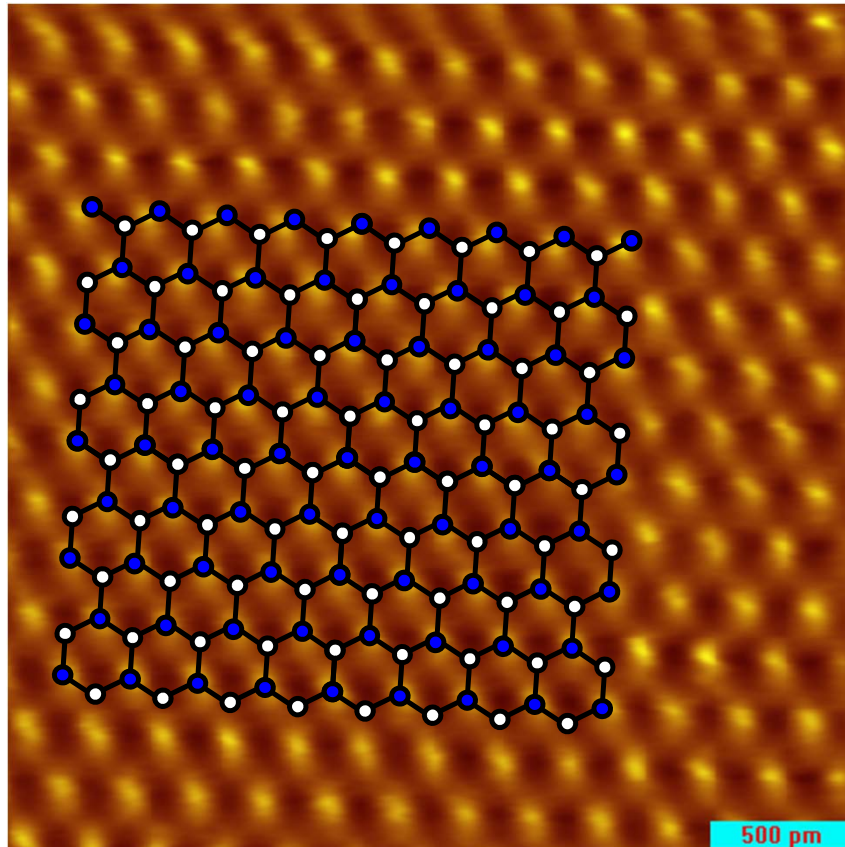


300 mV 140 pA $3.0 \times 3.0 \text{ nm}^2$

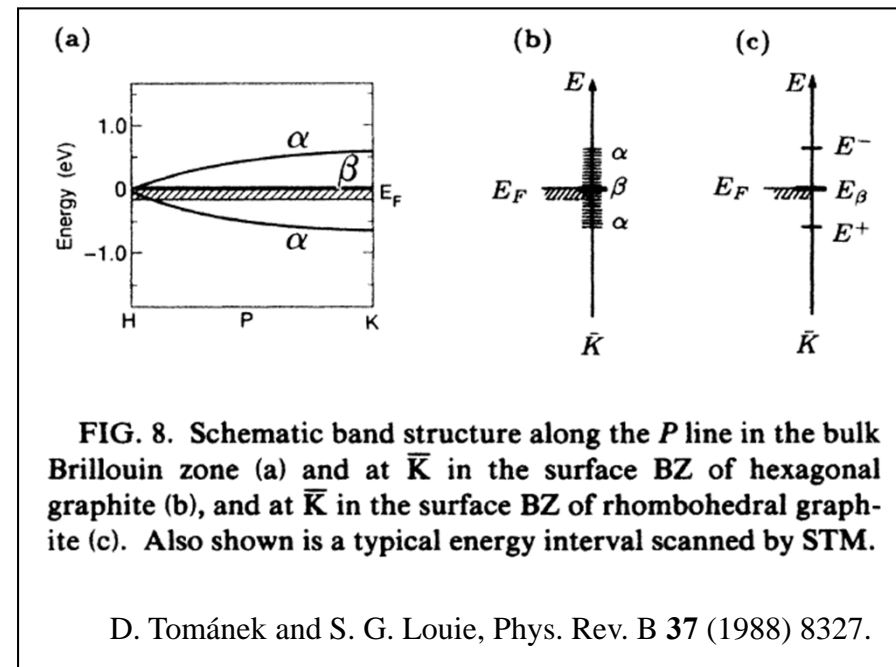
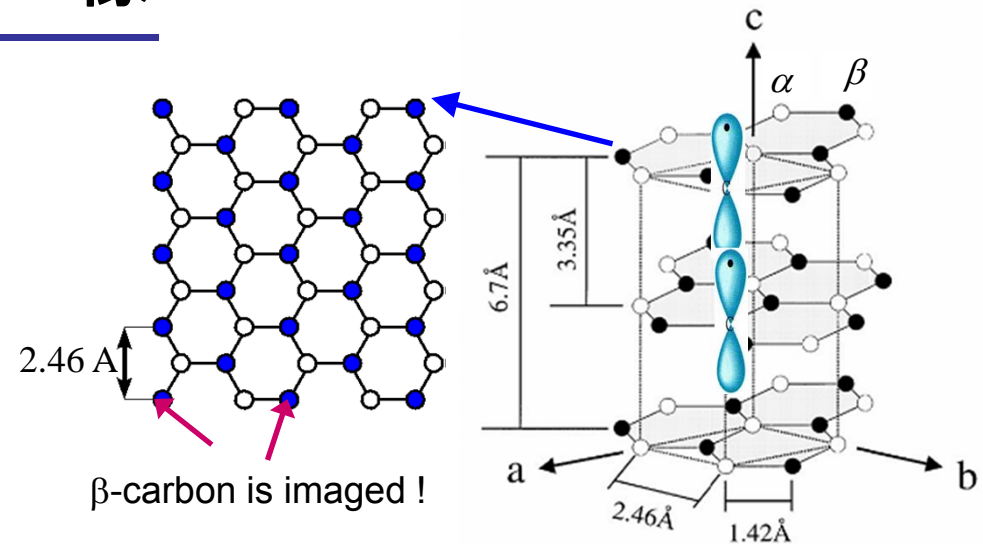
六員環のハニカム構造は観測されない

清浄グラファイト表面のSTM像

真下に下層の炭素原子がない
β炭素のみが明るく見える



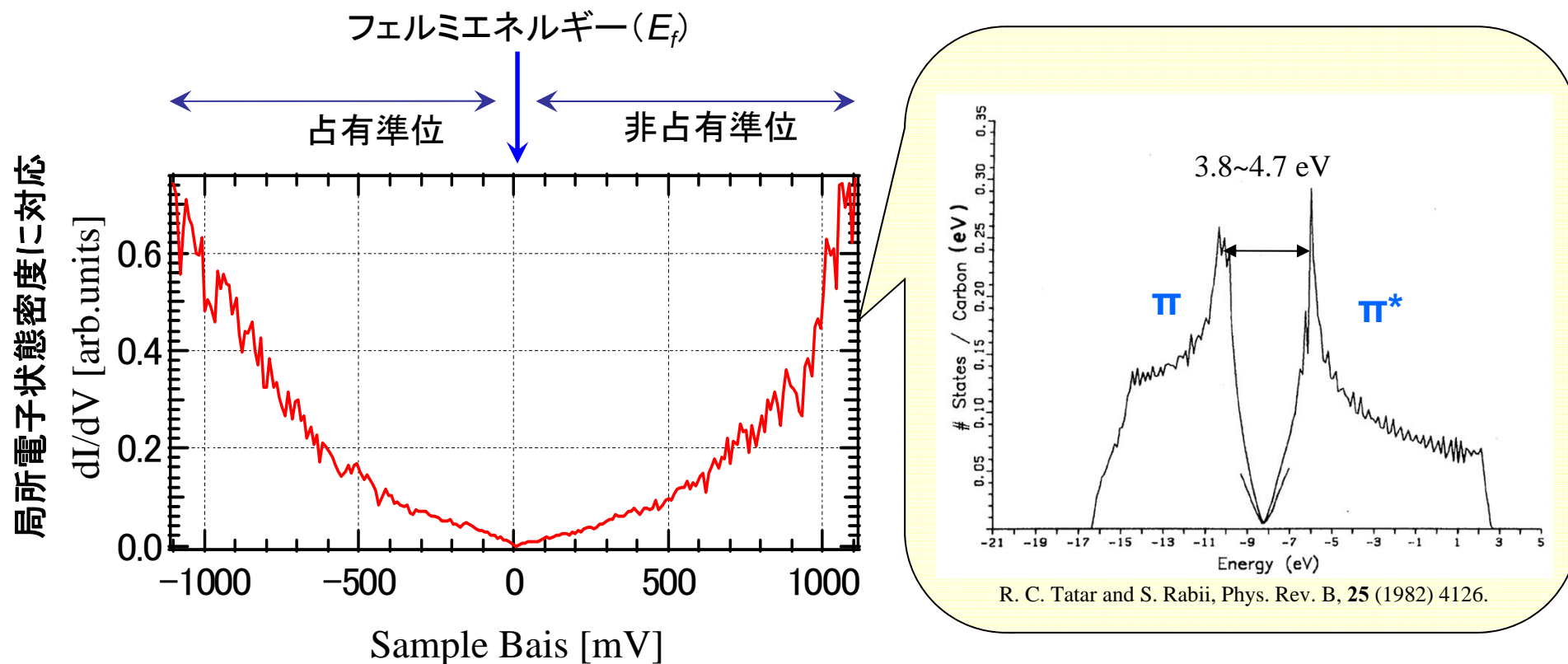
300 mV 140 pA $3.0 \times 3.0 \text{ nm}^2$



フェルミエネルギーにおけるわずかな電子状態密度の差がSTM像に反映

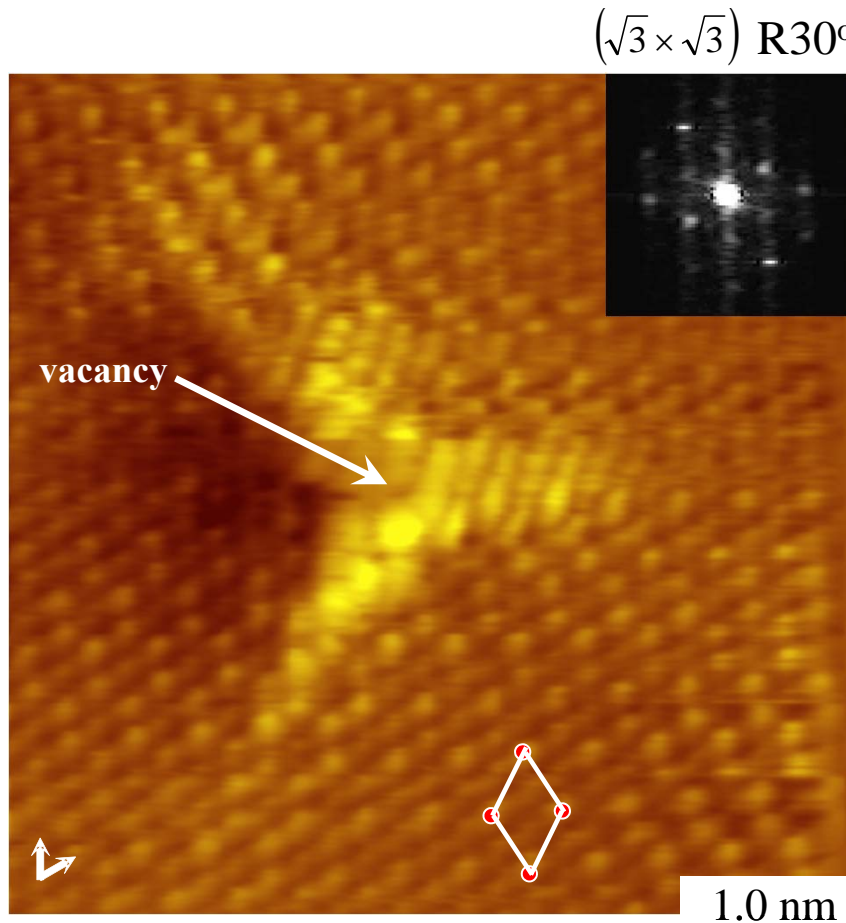
清浄グラファイト表面の走査トンネル分光 (STS) スペクトル

フェルミエネルギー近傍は極めて電子の状態密度が少ないのが特徴

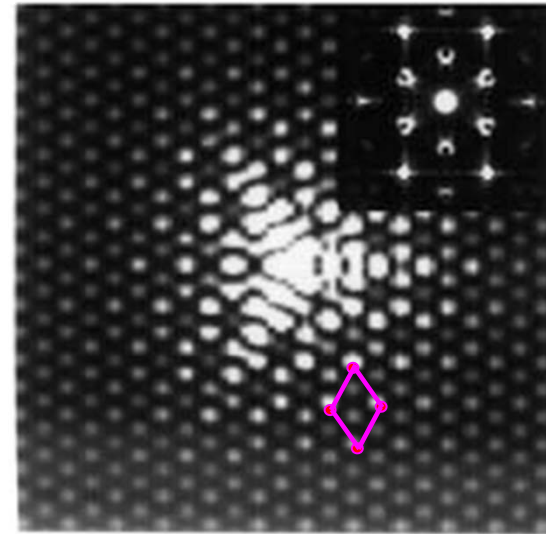


STSにより特定の原子位置でのフェルミエネルギー近傍の電子状態計測が可能

STM and STS around point vacancy defect of graphite



Tight Binding calculation



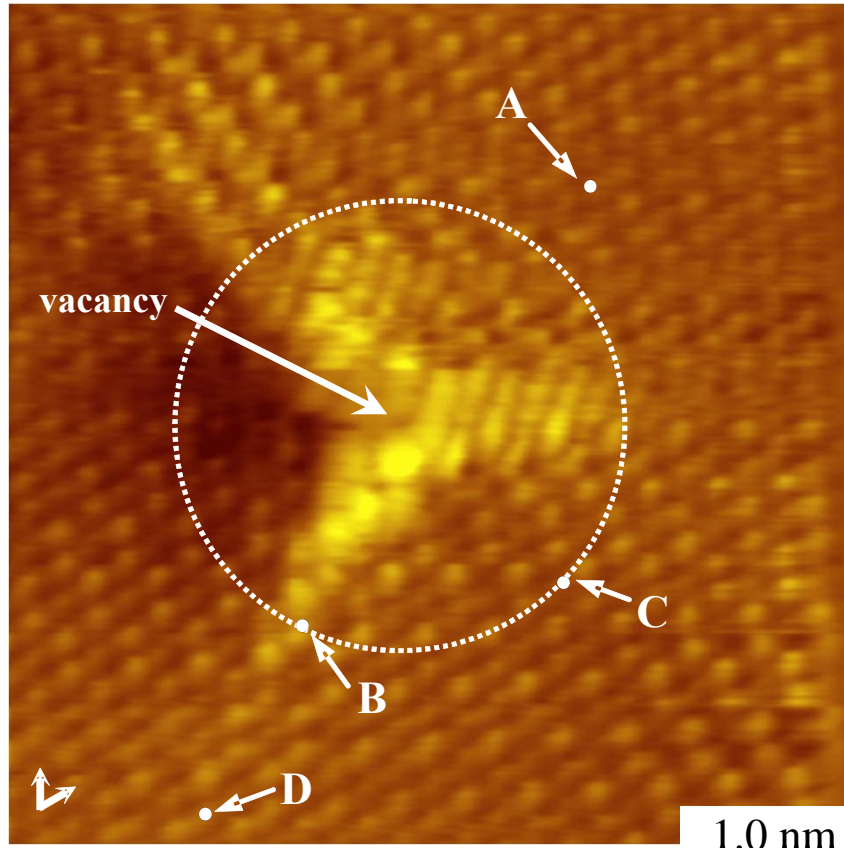
K. F. Kelly, et al., Surf. Sci. 416 (1998) L1085.

α -carbon defect of graphite

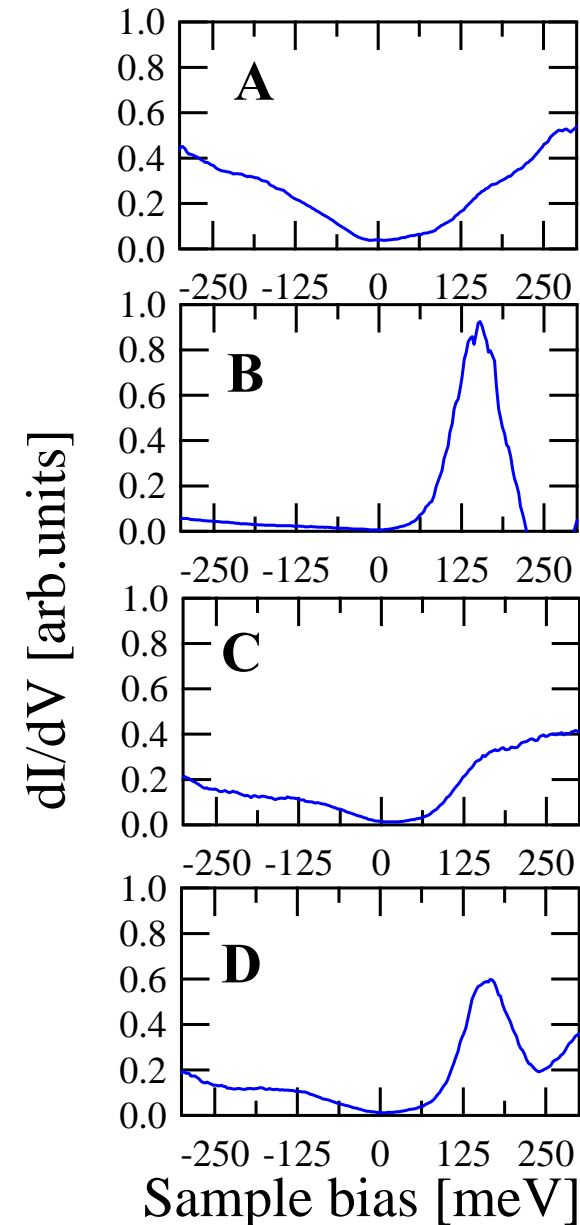
Charge density oscillations of π electrons similar to Friedel oscillations

The momentum change from K to K' corresponds to $q = 2k_F$ leading to the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ structure

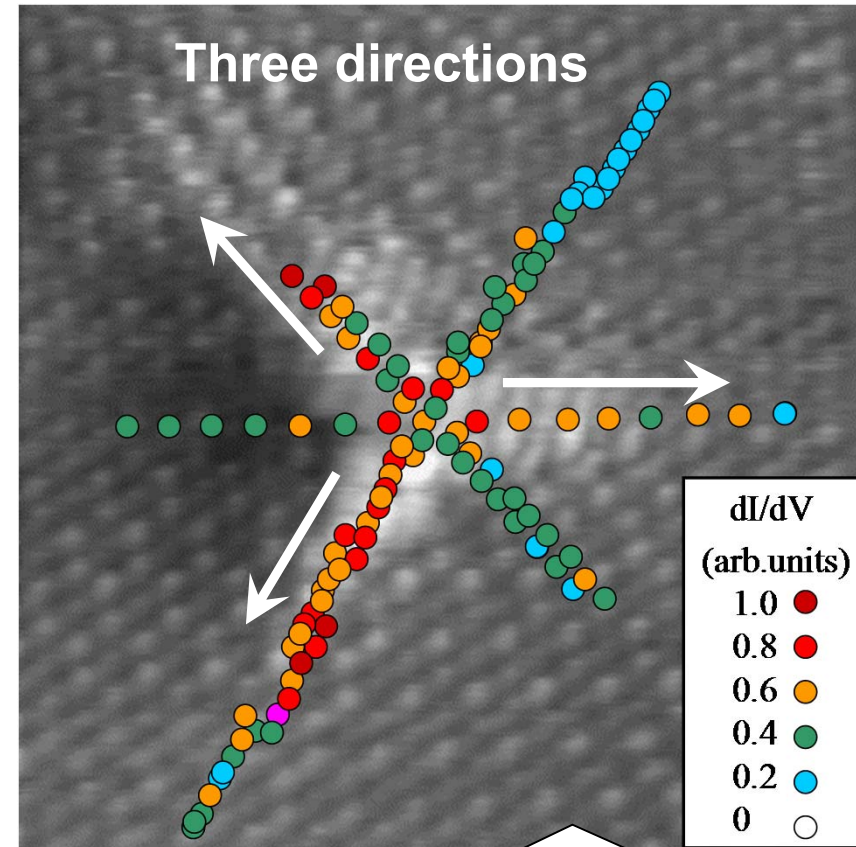
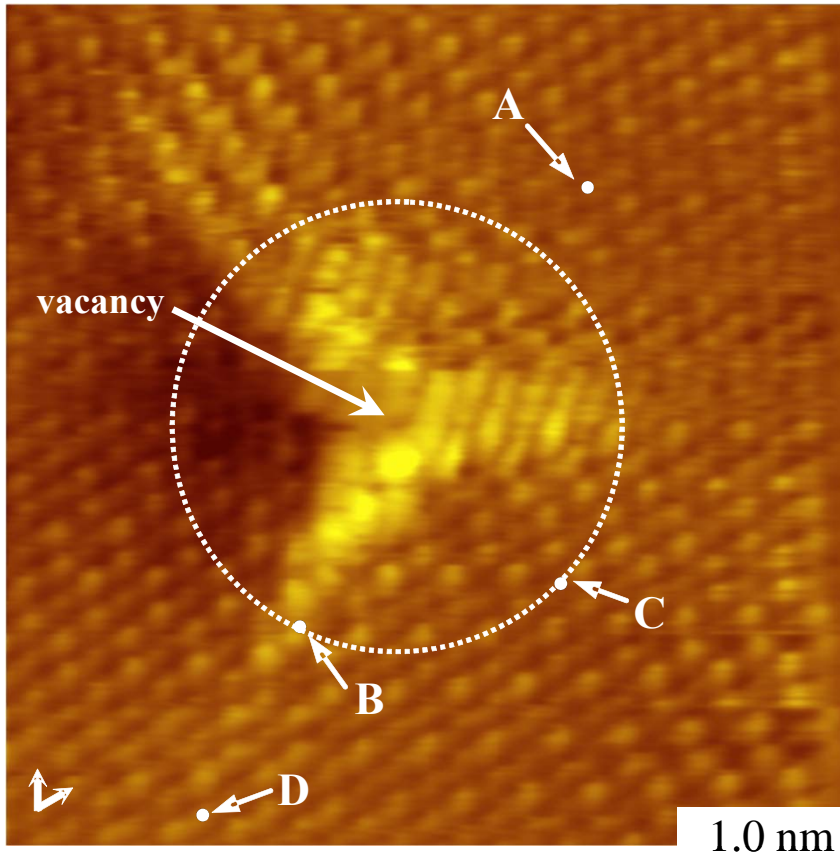
STM and STS around point vacancy defect of graphite



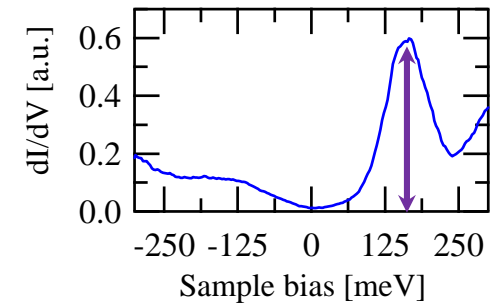
- (1) Peak intensity is different even at the same distance from defect
→ **Non-uniform propagation**
- (2) Peak appears at unoccupied states
→ **Not at the Fermi level**



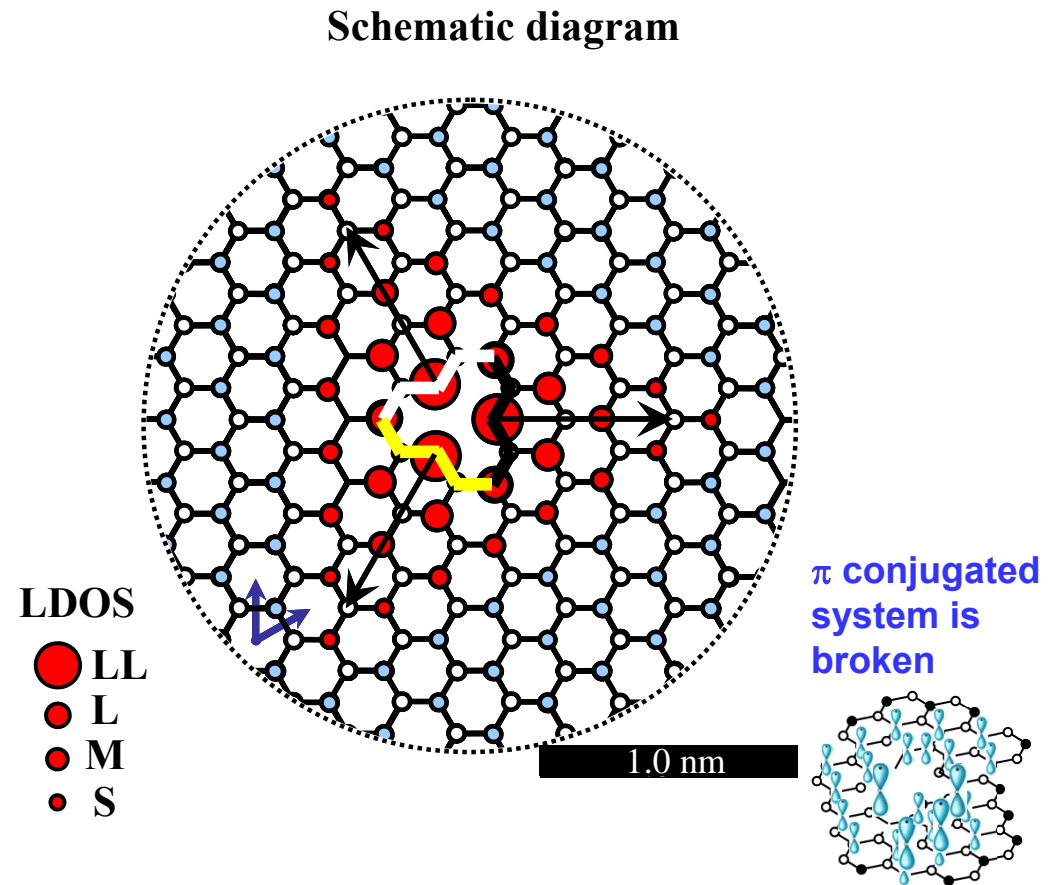
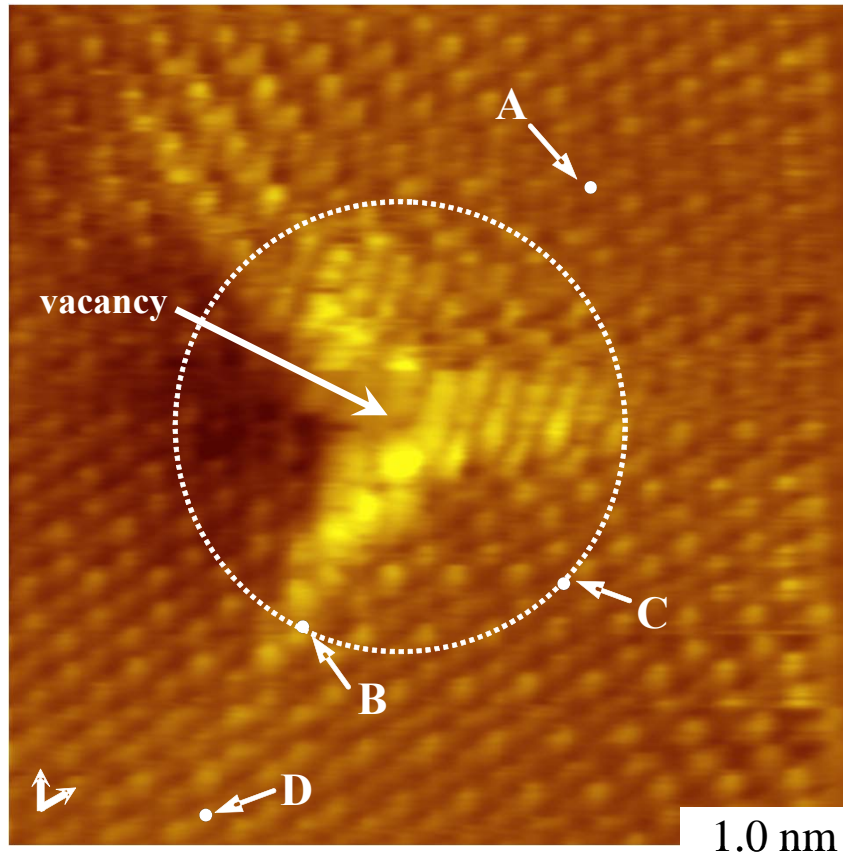
Why dose the states propagate non-uniformly?



STSピーク強度
(局在準位密度)
の空間分布

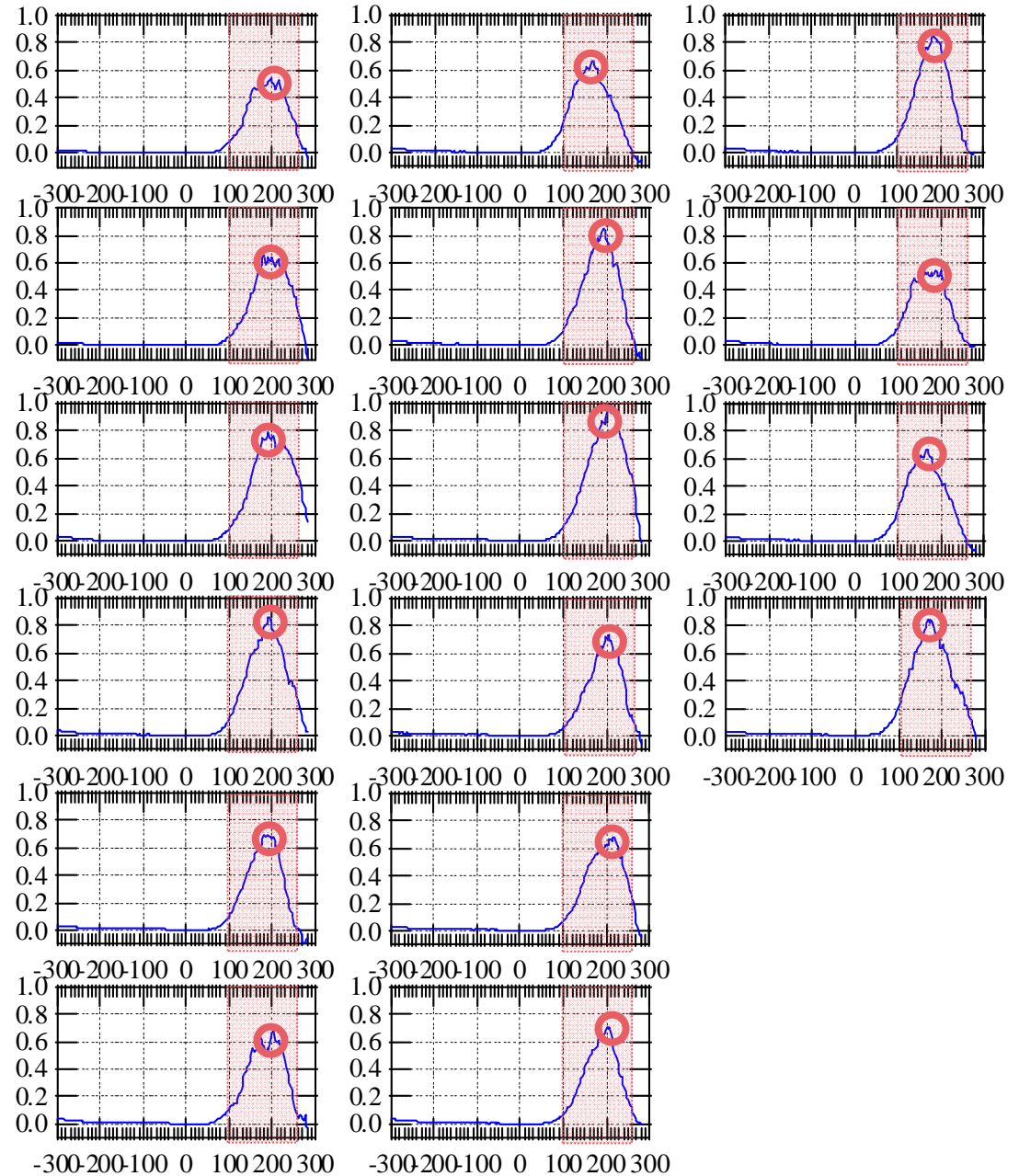
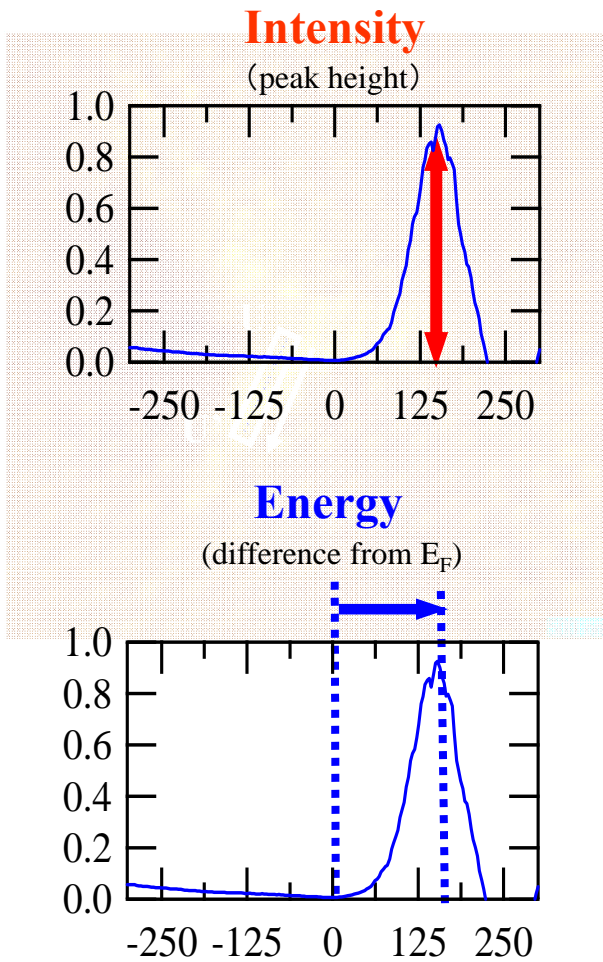


Why dose the states propagate non-uniformly?



The states propagate perpendicular direction from local three zigzag edge structures

Oscillations of peak energy and intensity

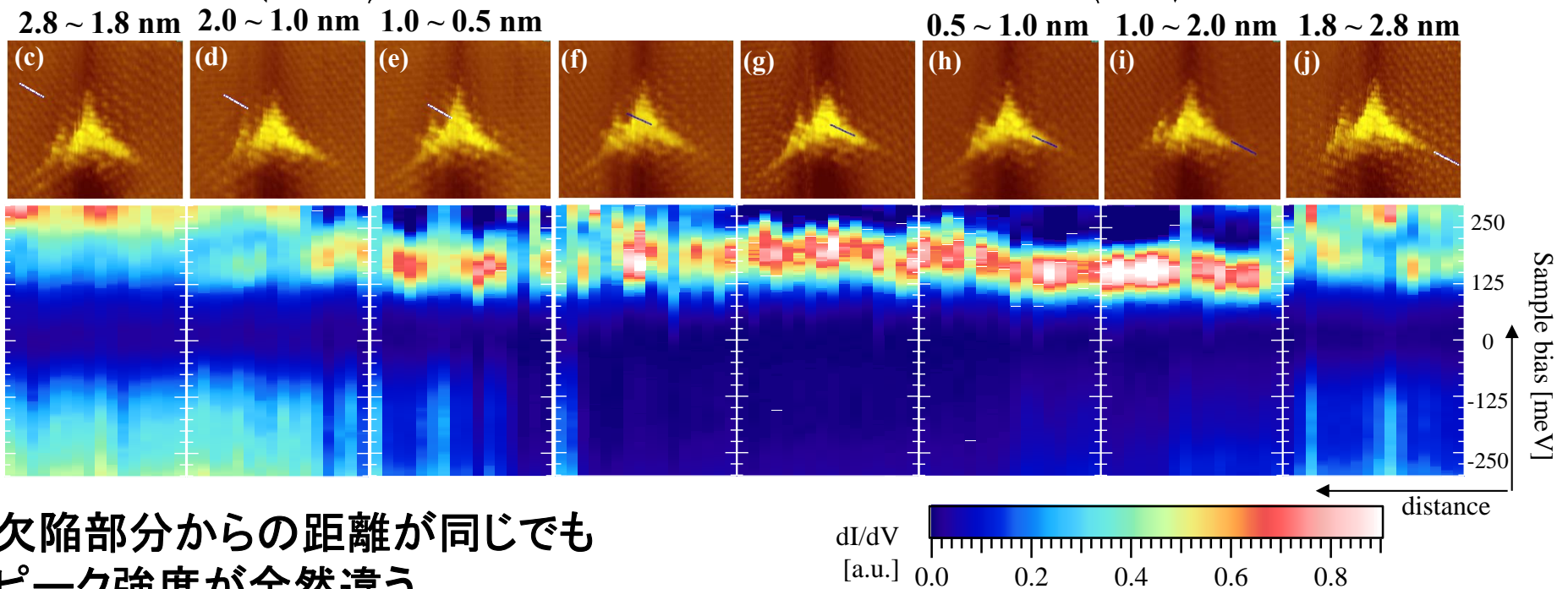


点欠陥部分周辺におけるSTS計測

欠陥部より離れると
通常のグラファイトの
電子状態となっている

欠陥部より離れても
大きなピークがある

欠陥部より離れても
大きなピークがある



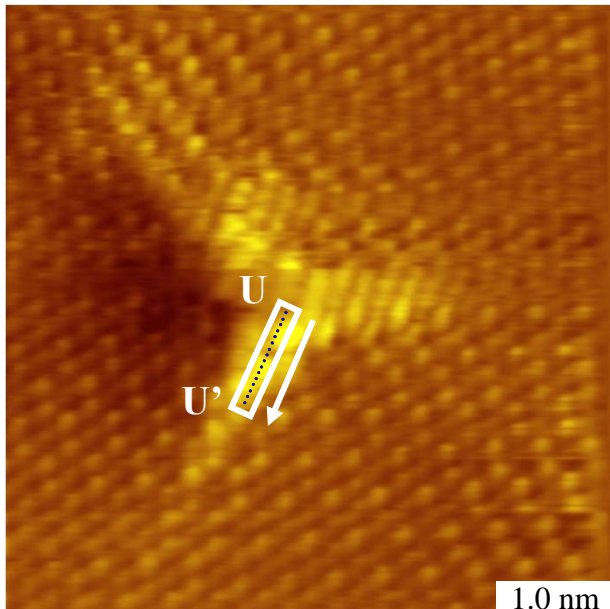
欠陥部分からの距離が同じでも
ピーク強度が全然違う

→ 広がりが等方的ではない

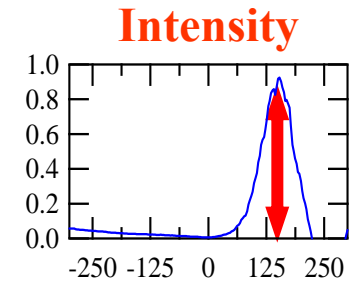
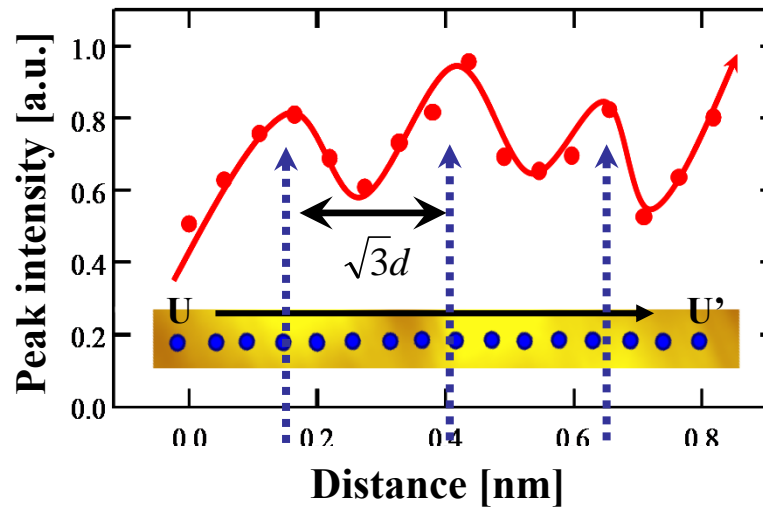
ピークエネルギーが位置によって振動しながら変化

→ 一様な広がりが(減衰や増加)ではない

Oscillations of peak energy and intensity



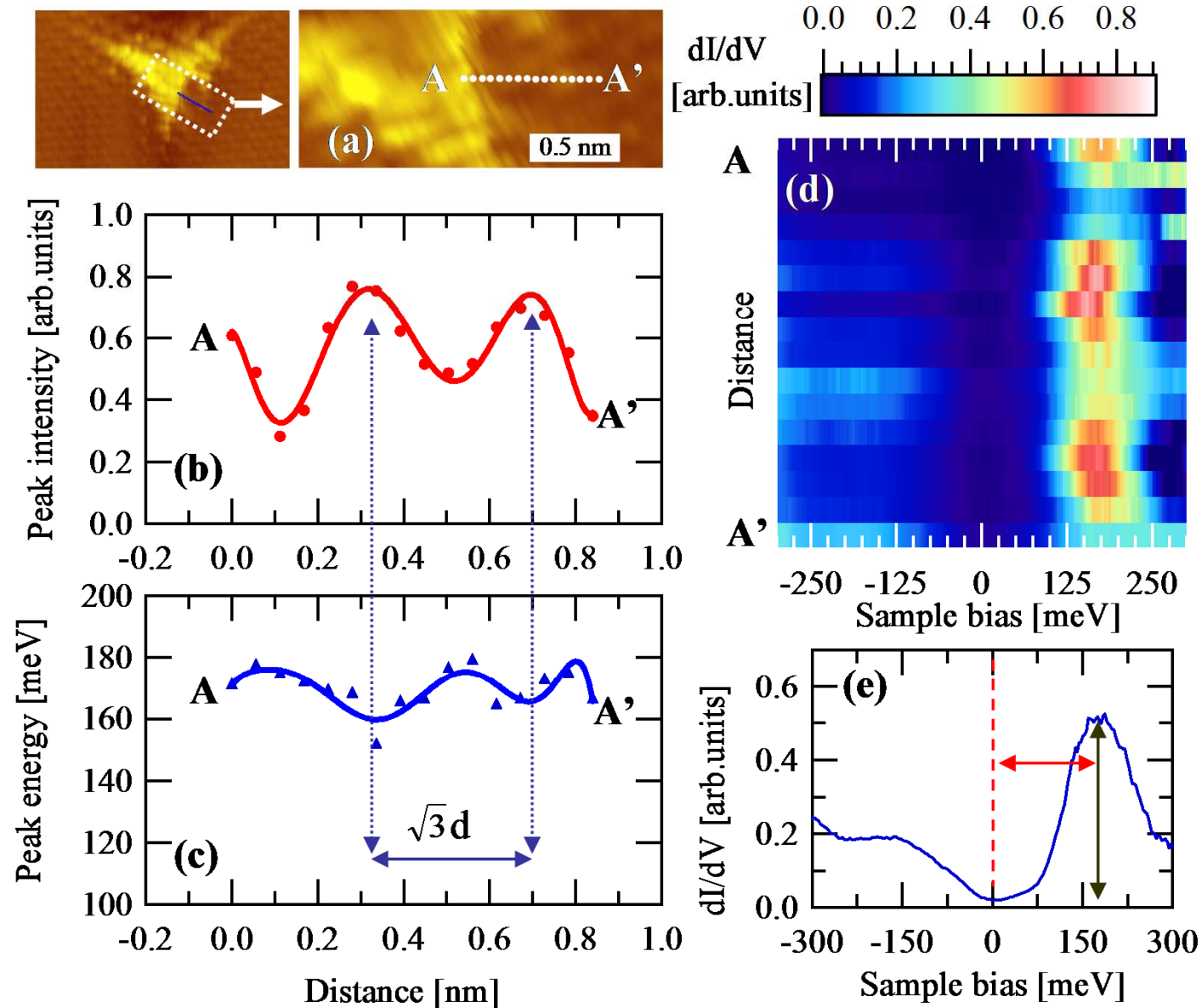
1.0 nm
4K, Topography image : 301 mV 153 pA 5.0 × 5.0 nm²



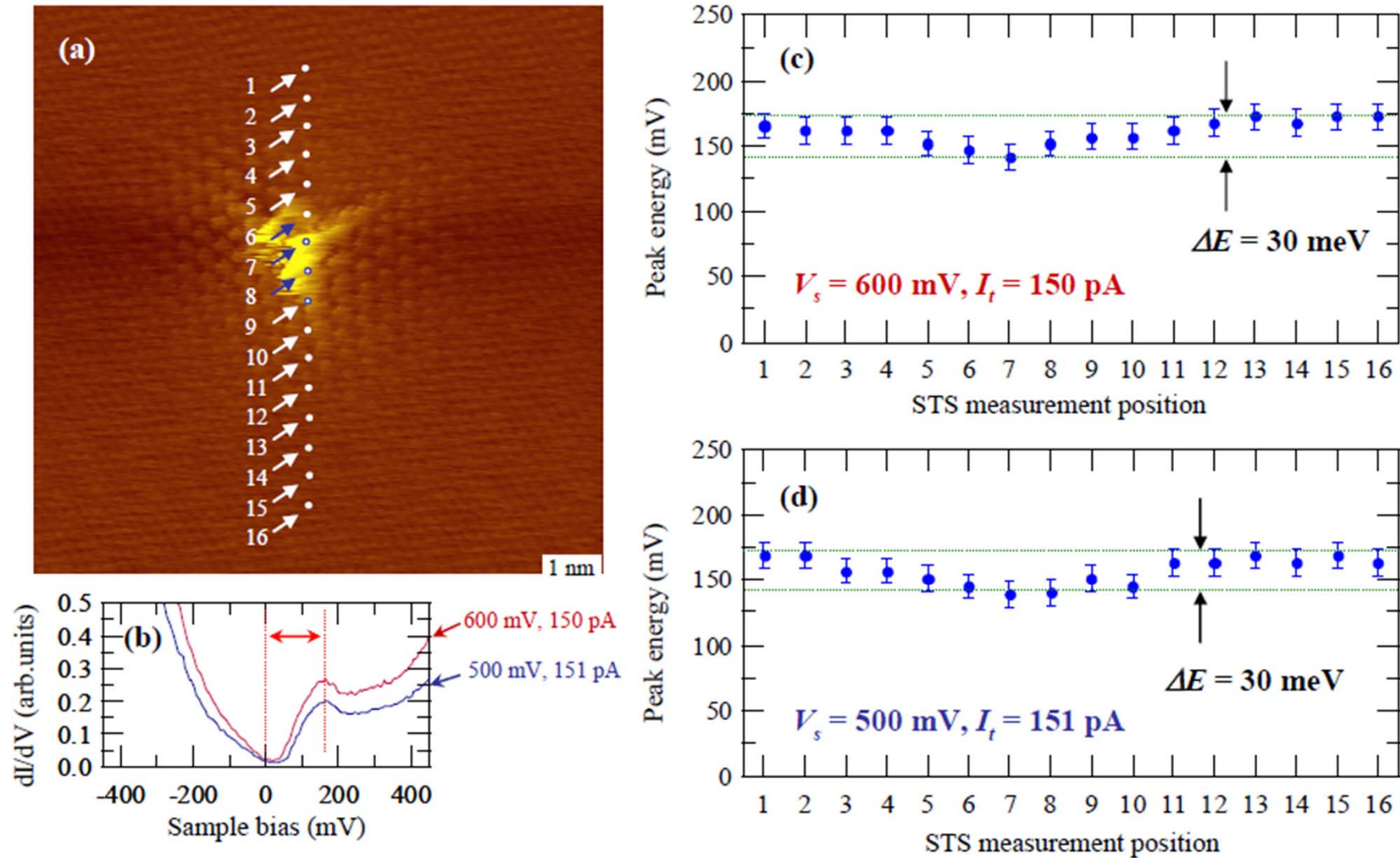
The states intensity and states energy oscillate **anti-phase** as a function of the distance from defect

In the case of peak located at unoccupied state

Anti-phase



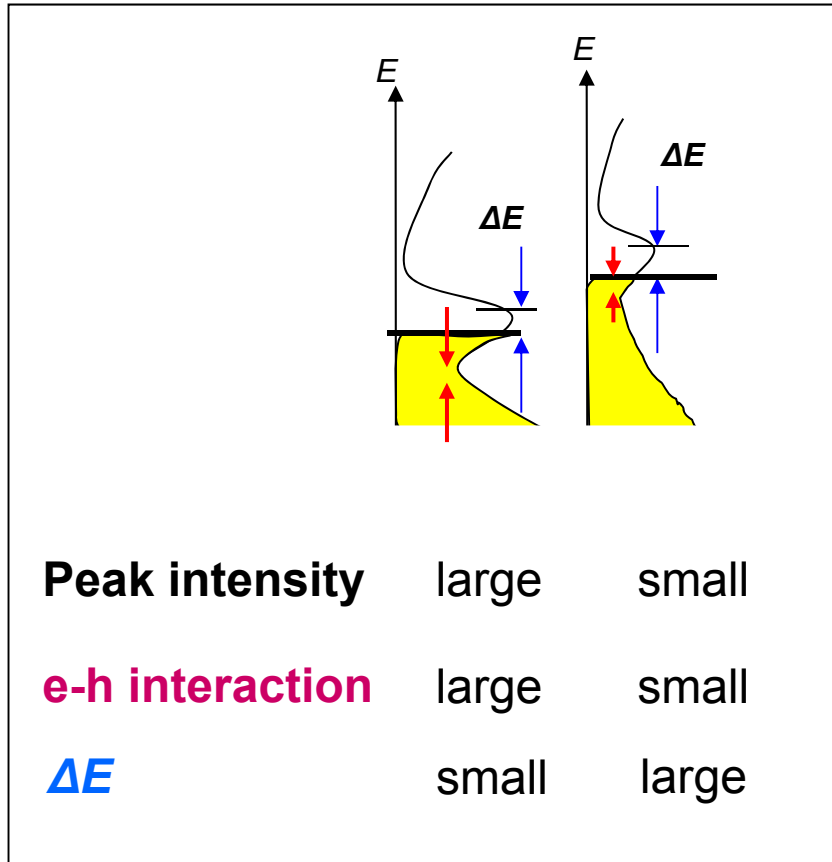
STMの測定条件によって現れた振動ではない



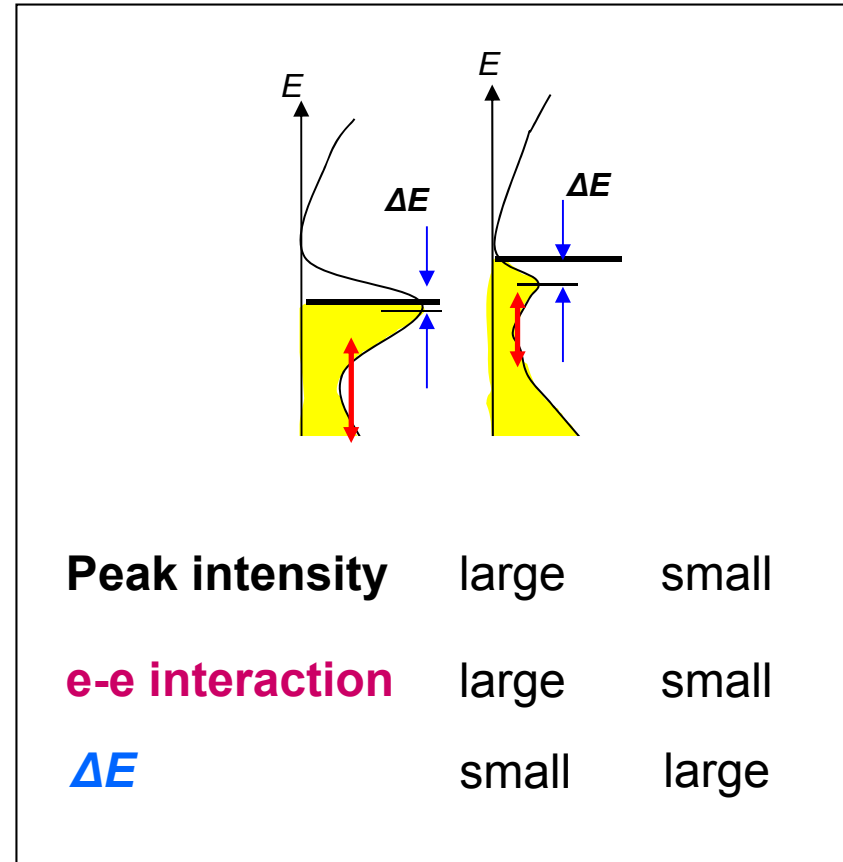
Tip-sample間距離を変えても振動に差はない

Possible interpretation for the oscillations

Unoccupied state (anti-phase oscillation)

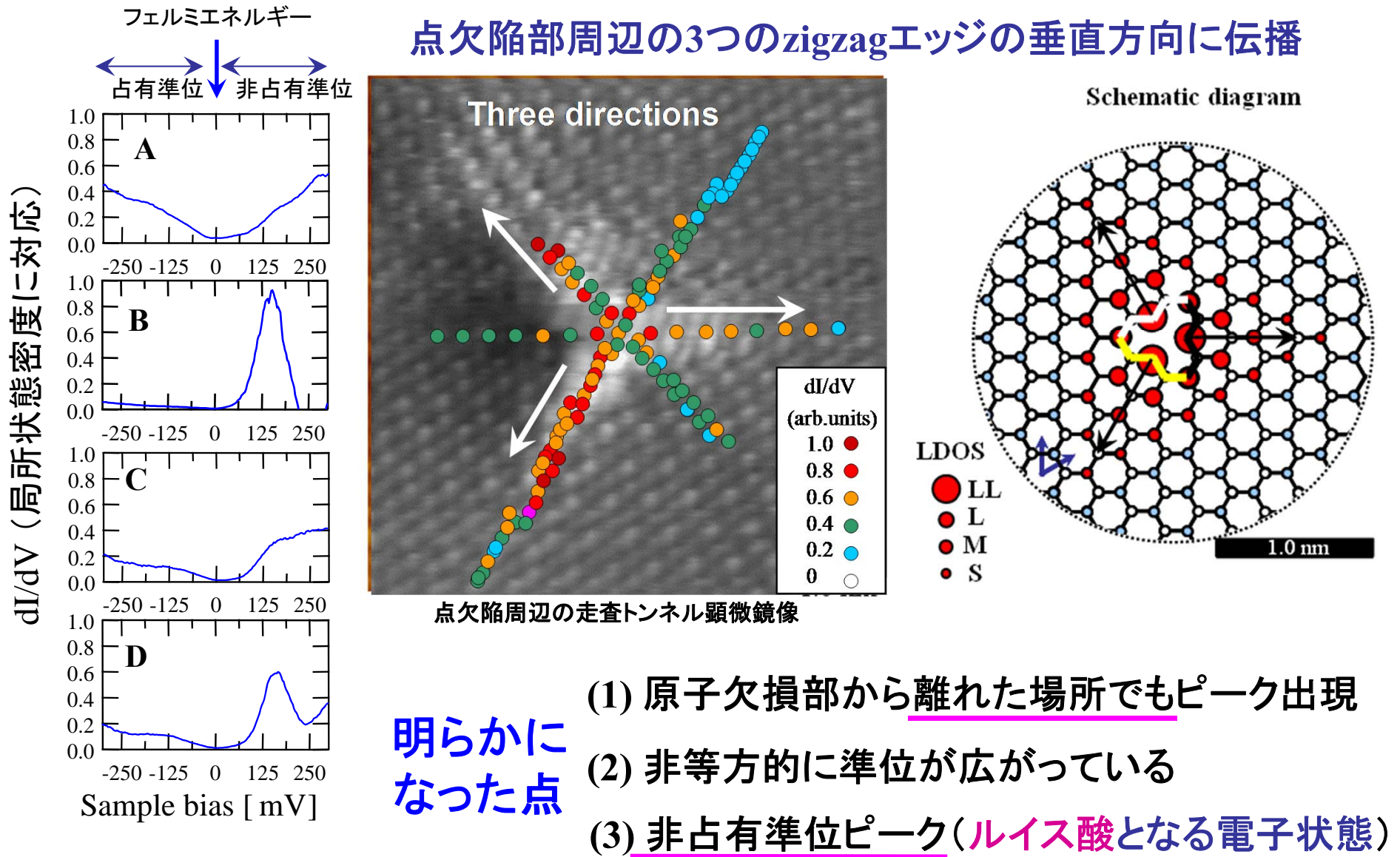


Occupied state (in-phase oscillation)



The phase relations are ascribed to the electron-electron (hole) interaction between **non-bonding state** and **π -band**

Summary for point vacancy of graphite



ヘテロダイナミクス走査型トンネル分光(HSTS) の原理と応用



松山英治技術専門職員

HSTS計測手法は松山技術専門職員
のアイデアを基に開発した新しい
局所精密分光計測手法です

Acknowledgements:

本研究は日本学術振興会科研費奨励研究「光ビートプローブSTMによる局所プラズモン共鳴励起と量子電磁波の観測」(研究代表者:松山 英治、研究期間:平成21年度)および新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)/固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/カーボンアロイ触媒「カーボンアロイ触媒の最適活性点形成に関する研究」(研究代表者:近藤 剛弘、研究期間:平成22-26年度)の一部として実施されました。

**E. Matsuyama, T. Kondo, H. Oigawa, D. Guo, S. Nemoto, J. Nakamura,
Scientific Reports 4 (2014) 6711**

Outline

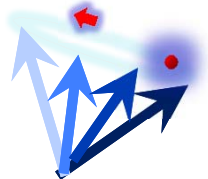
1. グラファイトの点欠陥周辺に広がるエッジ状態の観測

2. ヘテロダイン走査型トンネル分光(HSTS)の原理と応用

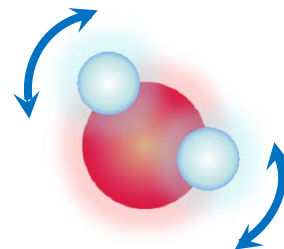
目的

ALMA電波望遠鏡の検出技術を走査トンネル顕微鏡 (STM) に導入しTHz帯域の微弱信号を原子分解能で検出可能な新しい計測手法を開発すること

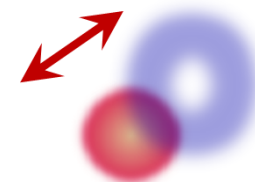
Larmor precession



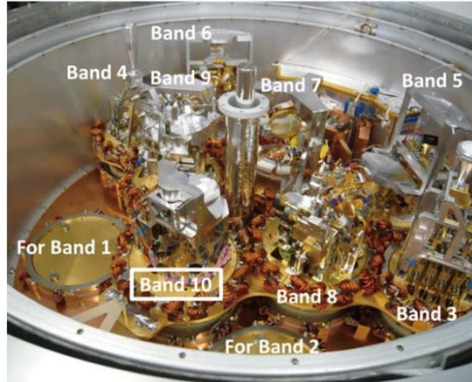
Molecular rotation



Molecular vibration

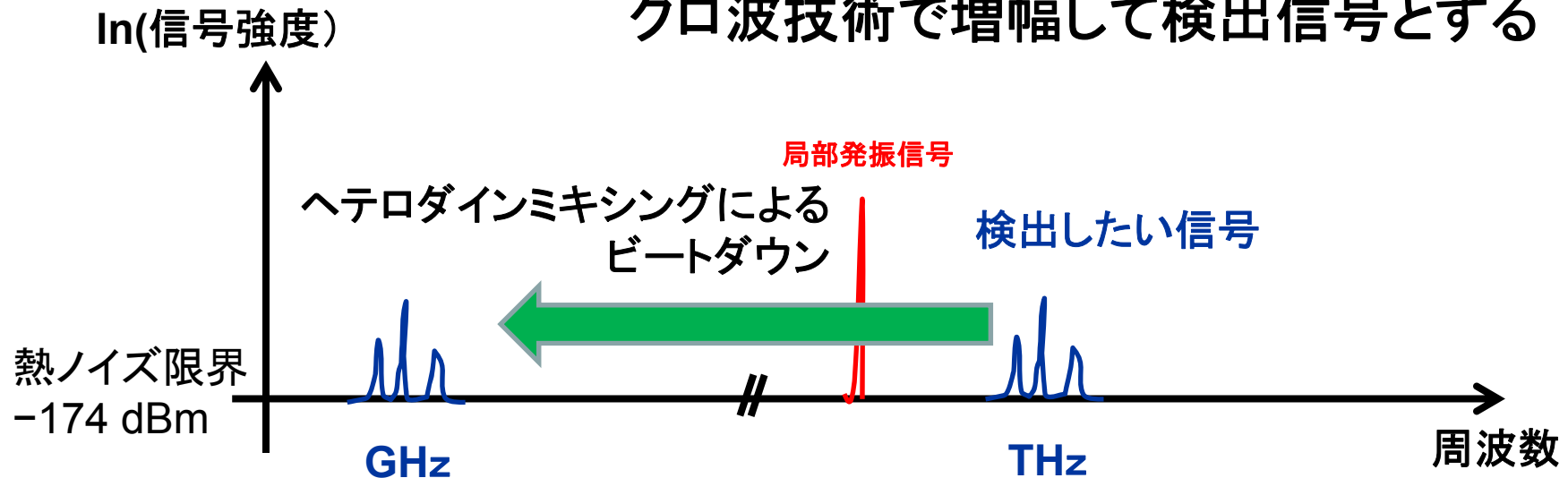


ALMA電波望遠鏡の受信機の検出原理



(1) アンテナで集めた**受信信号**と**局部発振信号**をミキサーと呼ばれる非線形素子(**SIS接合部分**)へ導入

(2) **ヘテロダイン変換**された数GHz~10GHz程度の低い周波数の信号を既存のマイクロ波技術で増幅して検出信号とする



GHzでは信号をいくらでも増幅可能で検出できる

THzでは信号が微弱だと増幅できず検出できない

ヘテロダインミキシングによる高周波信号の検出原理



回路にDC電圧 E とは別に交流信号 $k \sin \omega_1 t$ と $k \sin \omega_2 t$ を入力した場合

$$I\{E + k(\sin \omega_1 t + \sin \omega_2 t)\}$$

$$= I(E) + I'(E)k(\sin \omega_1 t + \sin \omega_2 t) +$$

$$\frac{1}{2} I''(E) k^2 \left\{ 1 + \cos(\omega_1 - \omega_2) t - \cos(\omega_1 + \omega_2) t - \frac{1}{2} \cos(2\omega_1 t) - \frac{1}{2} \cos(2\omega_2 t) \right\} + \dots$$

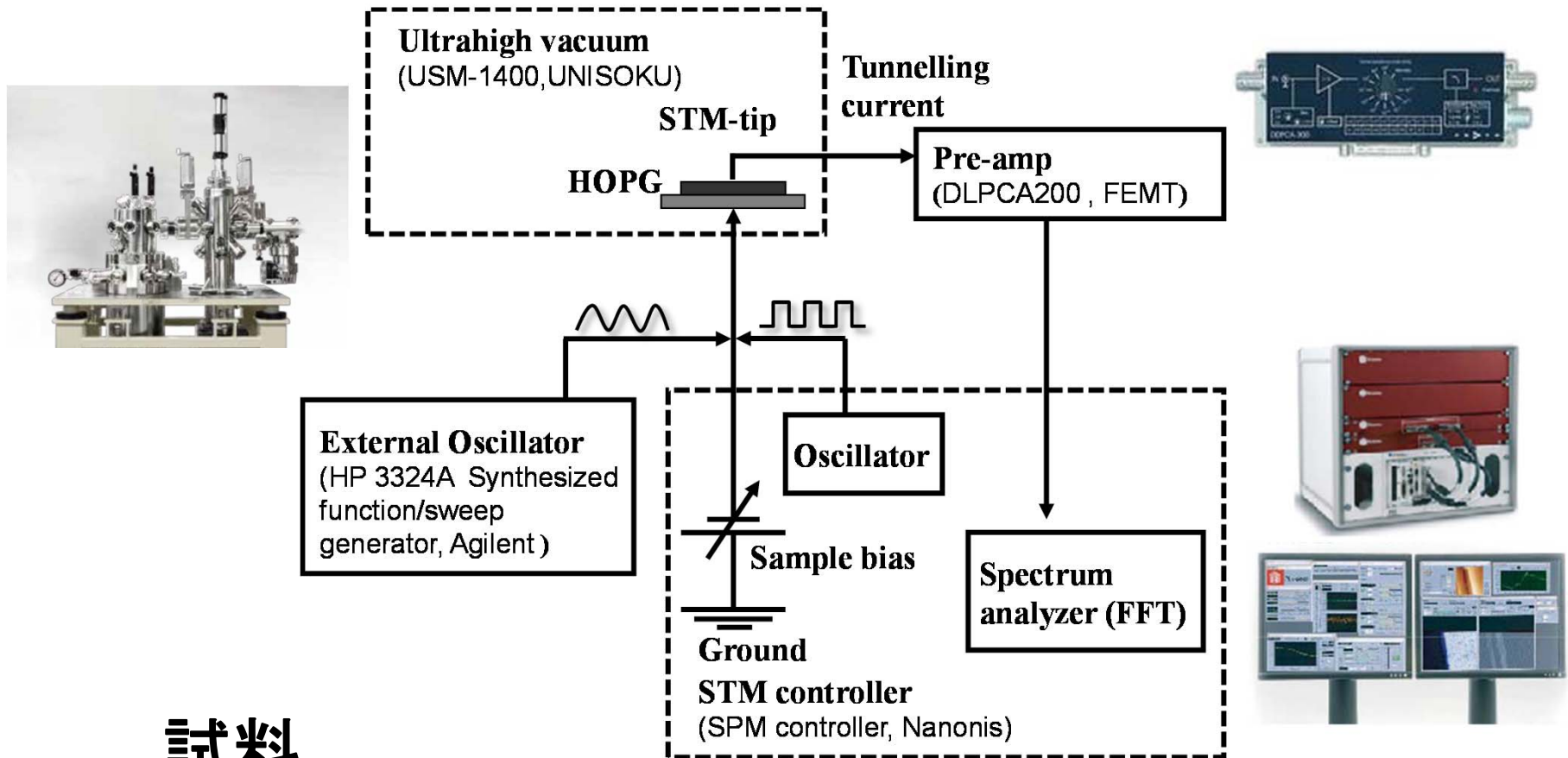


線形接合(オーミックな抵抗体など)ではこの項がゼロになるため差周波は現れない

差周波成分が現れる!

実験装置

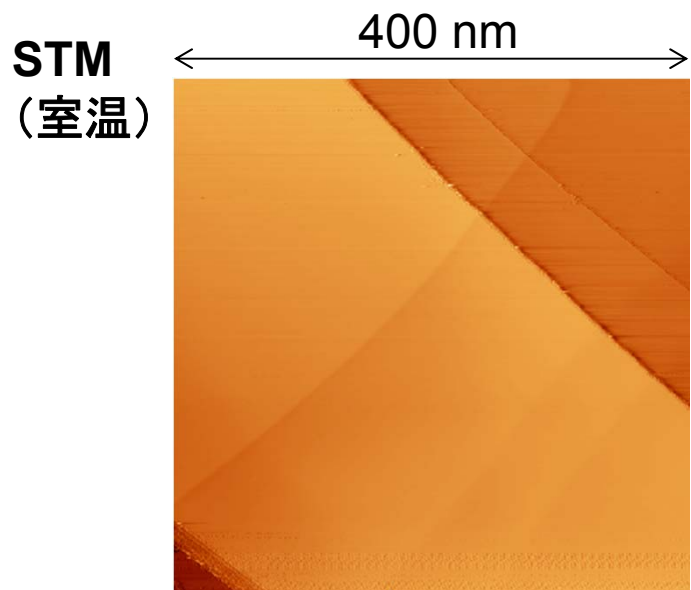
・極低温超高真空走査トンネル顕微鏡



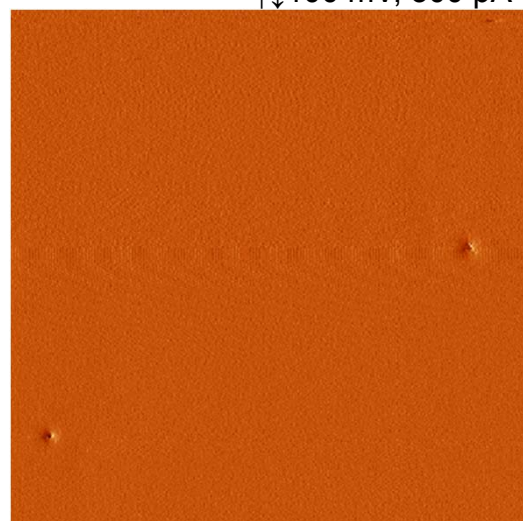
試料

・大気中で劈開した高配向性熱分解グラファイト(HOPG)

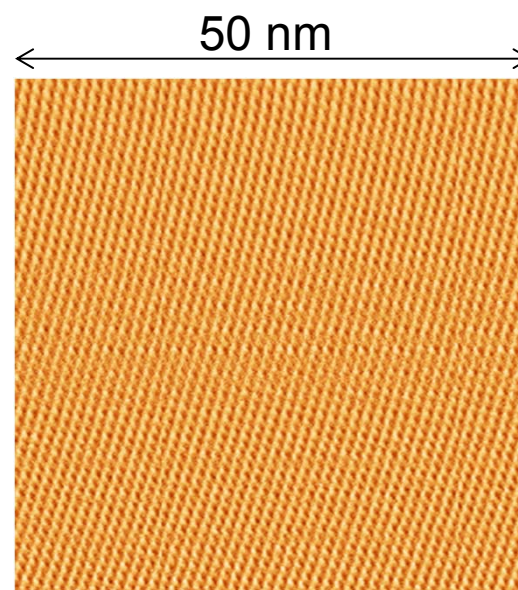
グラファイト表面上のSTMとSTS測定



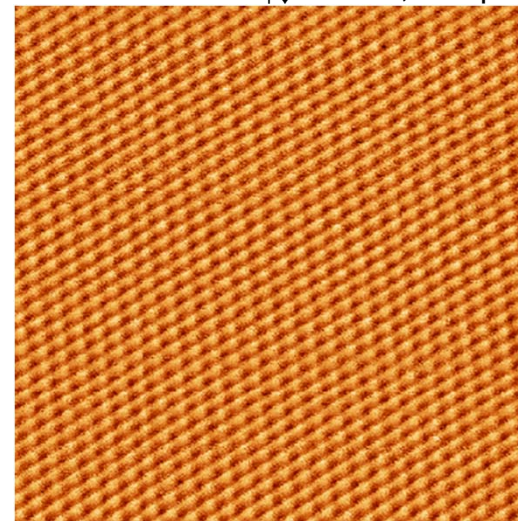
↑↓100 mV, 300 pA



100 nm



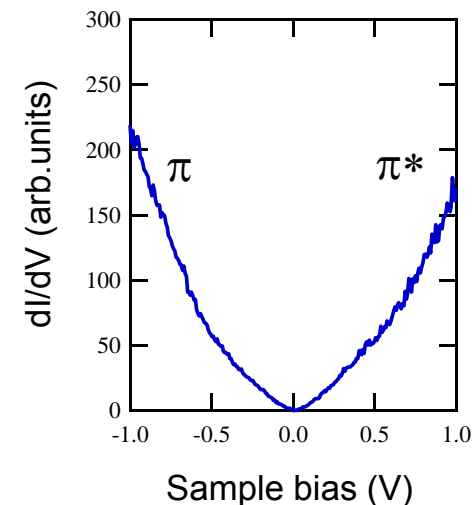
↑↓100 mV, 300 pA



10 nm

STS (走査トンネル分光)

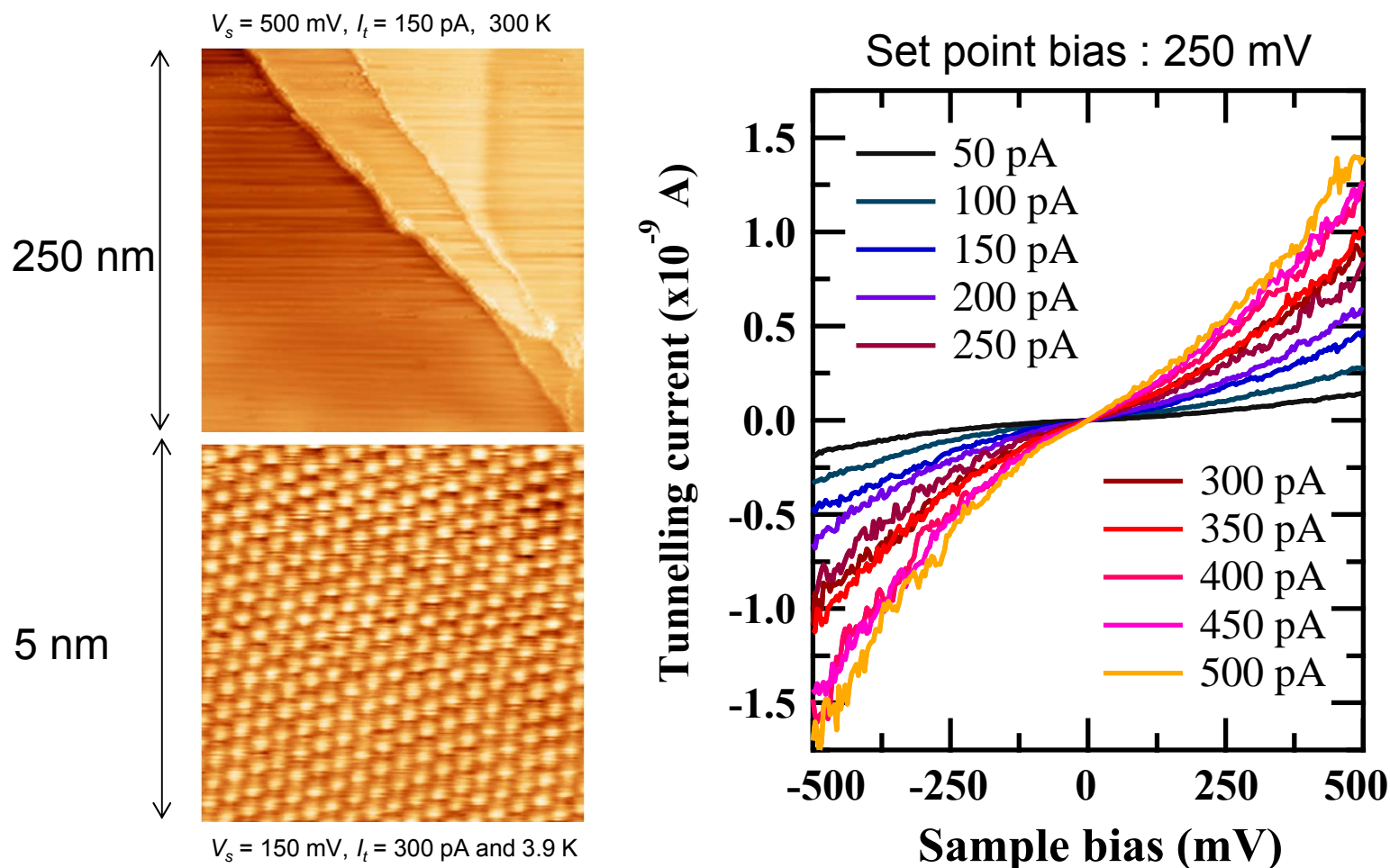
(室温) Set point : 100 mV, 300 pA



グラファイトの β -site
炭素が輝点として
観測される

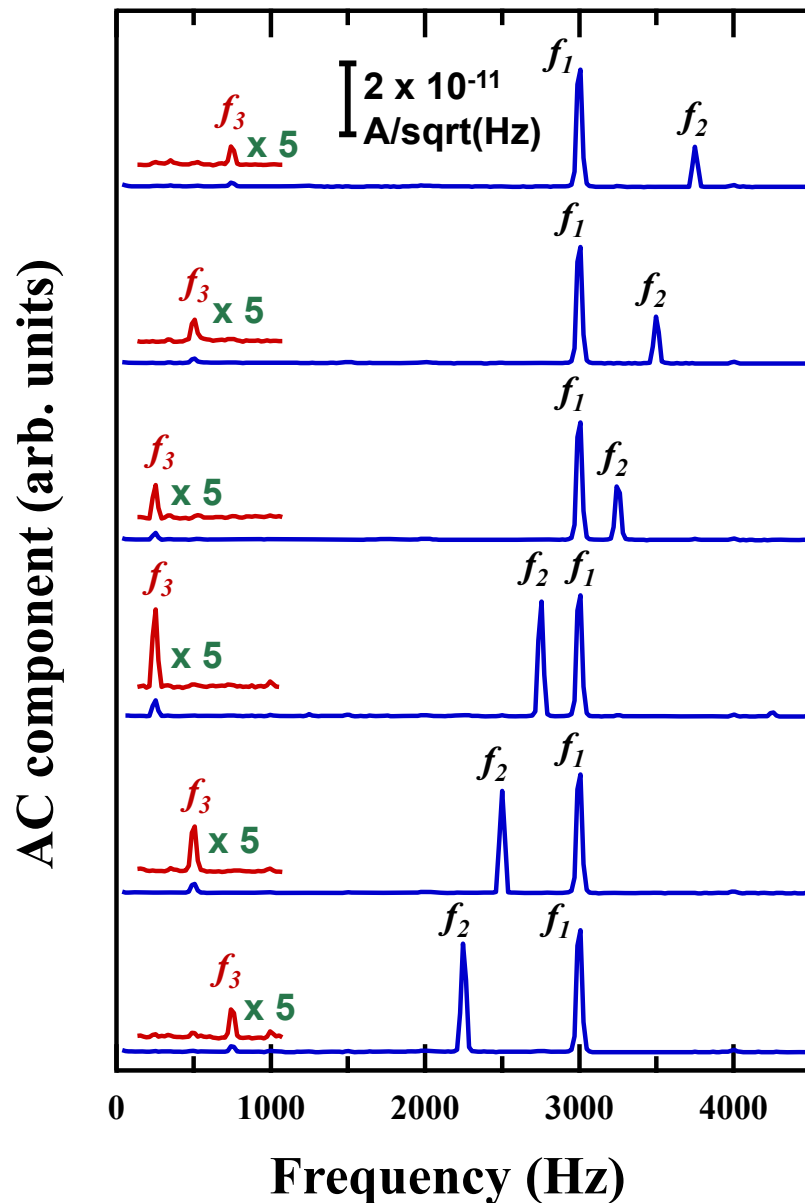
HOPGのSTMとSTS
が過去の報告と同様に
得られていることを
示している

グラファイト表面上で測定したI-Vカーブ



サンプルバイアスに対してトンネル電流が非線形の応答をしていることを示している

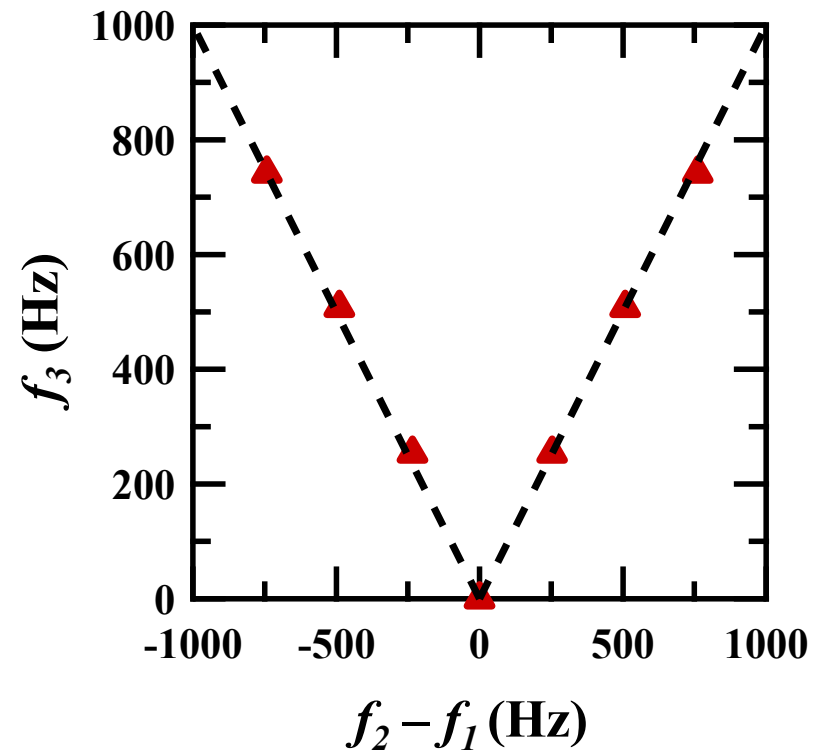
トンネル電流のフーリエ変換によりヘテロダイン変換を検証



Set-point : 450 pA, 250 mV, HOPG, 300 K

f_1 入力信号 (周波数固定)

f_2 入力信号 (周波数をスキャン)

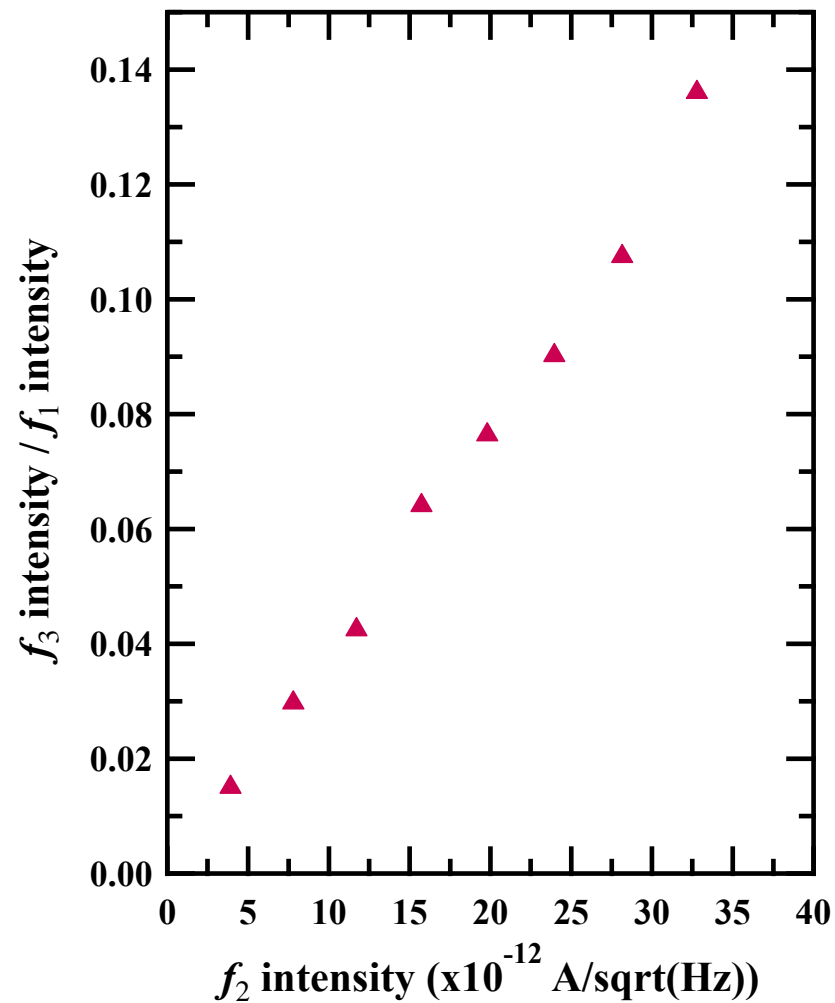
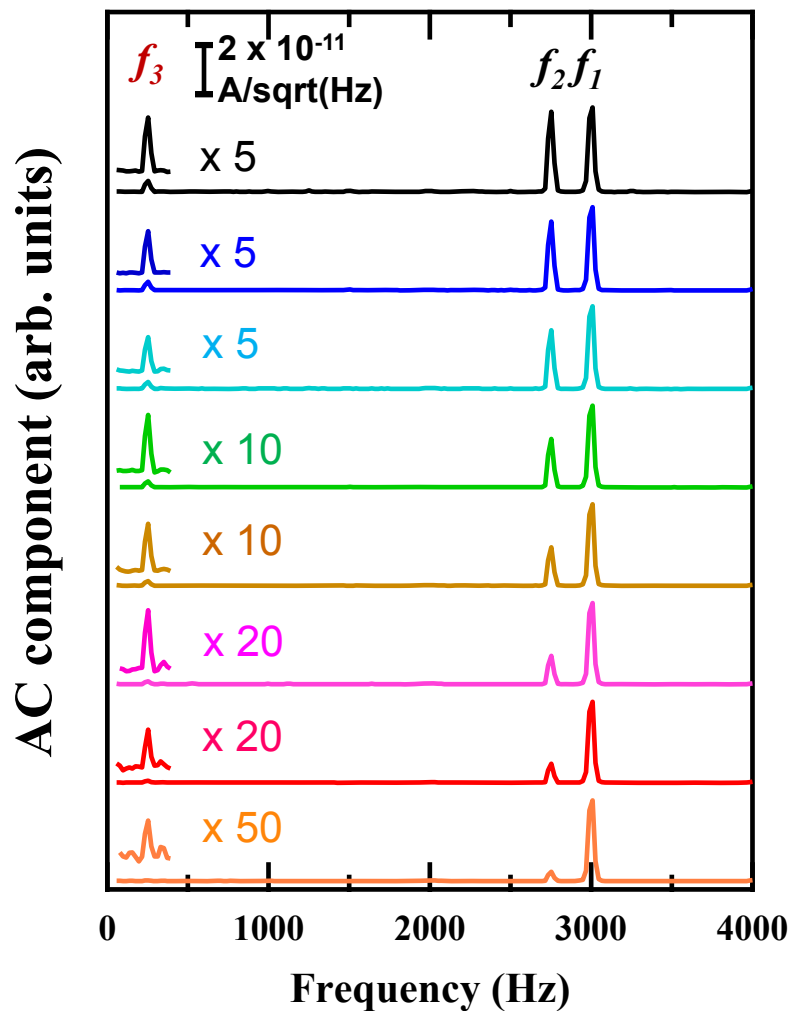


$f_3 = f_2 - f_1$ を満たす信号 (ヘテロダイン差周波信号) が出現することがわかった

周波数を精密に制御した信号を生成できることを示している

トンネル電流のフーリエ変換によりヘテロダイン変換を検証

Set-point : 450 pA, 250 mV, HOPG, 300 K



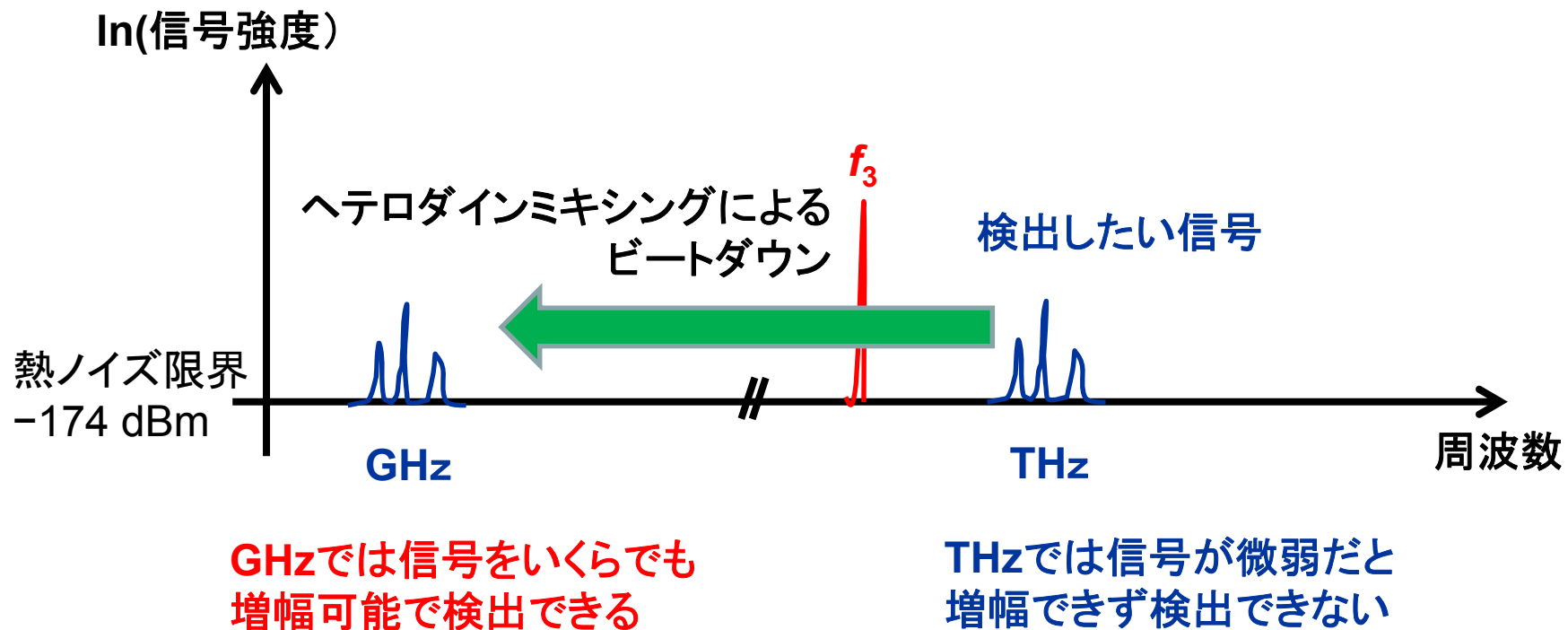
強度を精密に制御した信号を生成できることを示している

新しい超精密分光法: Heterodyne scanning tunneling spectroscopy (HSTS) の原理

～ f_3 を励起信号・プローブ信号として用いる～

様々な応用が可能 より詳細は→ Scientific Reports 4 (2014) 6711

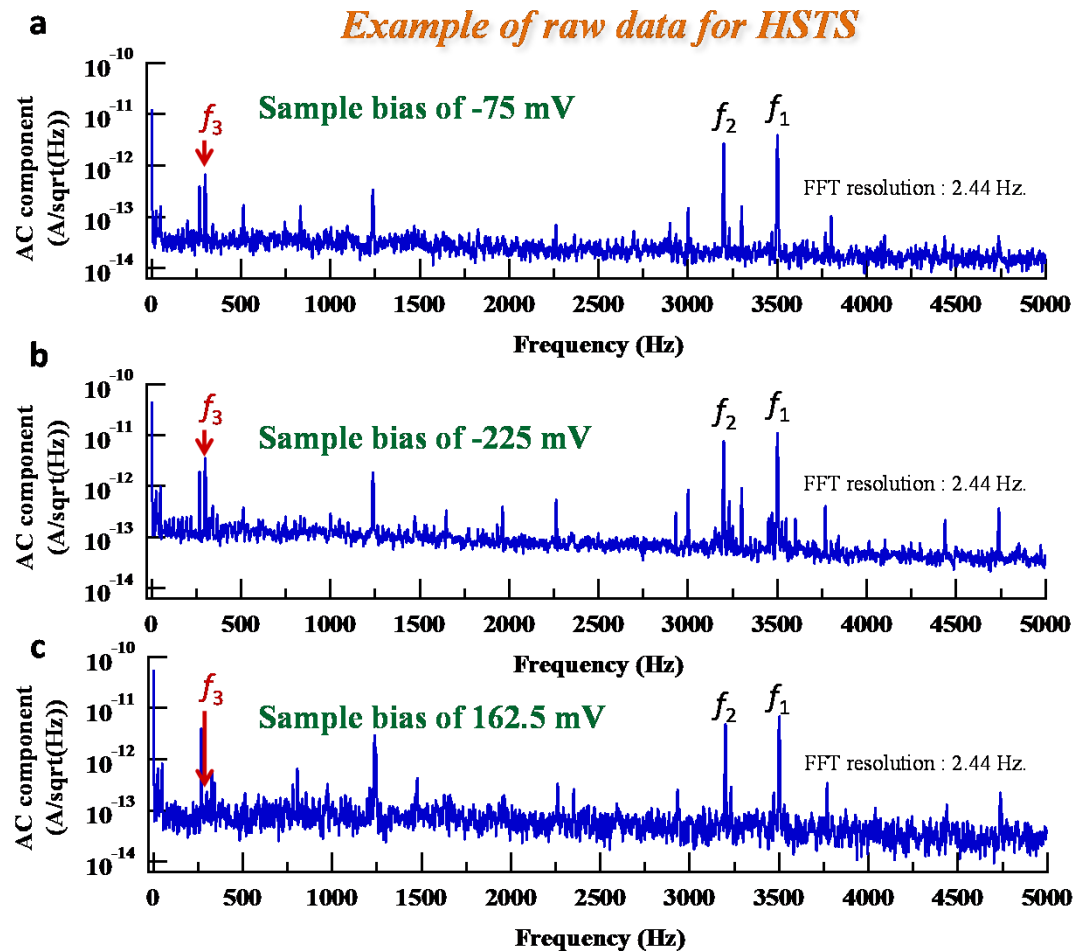
例1: f_3 を微弱信号のプローブ信号として用いて微弱信号を検出



新しい超精密分光法: Heterodyne scanning tunneling spectroscopy (HSTS) の原理

～高精度で情報量の多いSTS計測を実現可能～

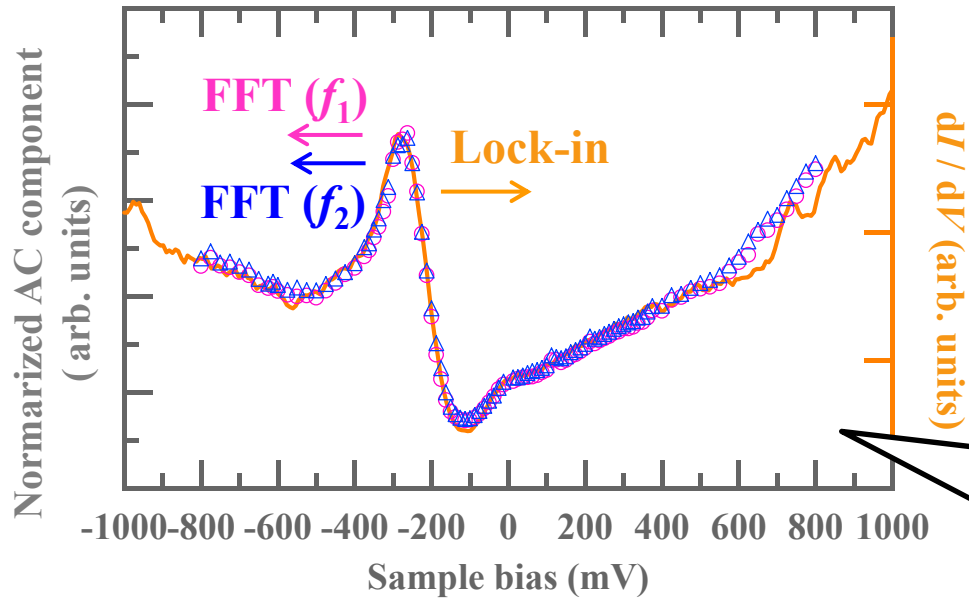
例2: 走査トンネル分光 (STS) 計測 (局所状態密度の測定) に応用



試料バイアスを変化させ
入力信号 f_1 と f_2 および
ビート信号 f_3 の強度を
プロットする

Set point: 100 pA, 150 mV
Feedback off
Temp. : 3.23 K

HSTSで行ったSTSと既存のロックイン法によるSTS



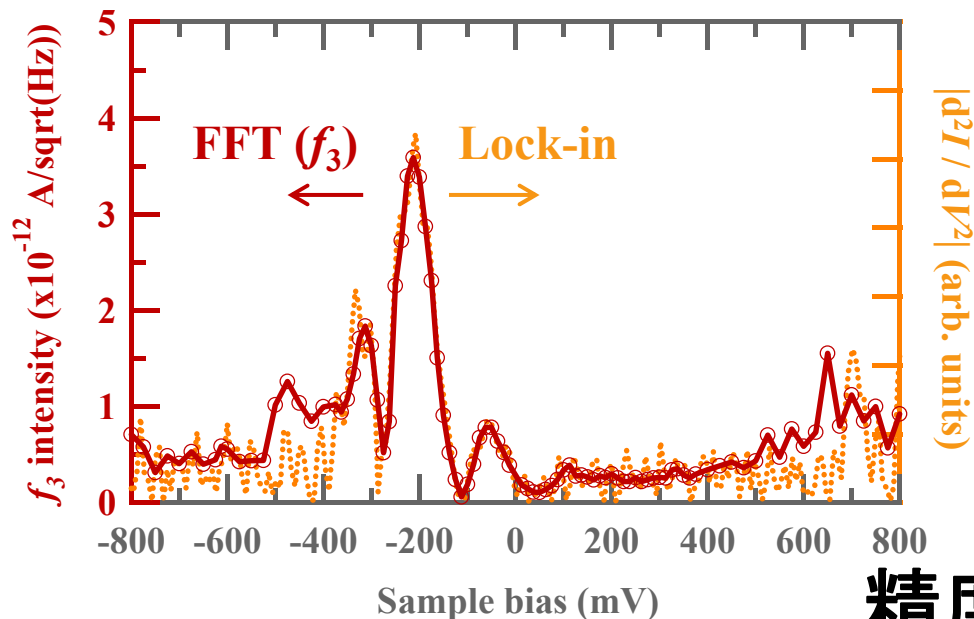
f_1 と f_2 が1階微分成分

$$I\{E + k(\sin \omega_1 t + \sin \omega_2 t)\}$$

$$= I(E) + \underline{I'(E)k(\sin \omega_1 t + \sin \omega_2 t)} +$$

$$\frac{1}{2} I''(E)k^2\{1 + \cos(\omega_1 - \omega_2) t - \dots\} + \dots$$

グラファイトの π と π^* および欠陥部近傍に出現するエッジ状態(局在準位)が-300 mVに出現していることを検出



f_3 が2階微分成分

$$I\{E + k(\sin \omega_1 t + \sin \omega_2 t)\}$$

$$= I(E) + I'(E)k(\sin \omega_1 t + \sin \omega_2 t) +$$

$$\underline{\frac{1}{2} I''(E)k^2\{1 + \cos(\omega_1 - \omega_2) t - \dots\}} + \dots$$

精度のよいSTS計測が可能

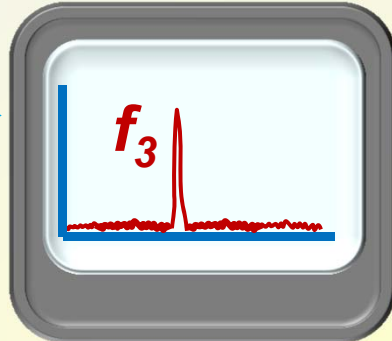
HSTSの概念図

STM controller



DC

AC



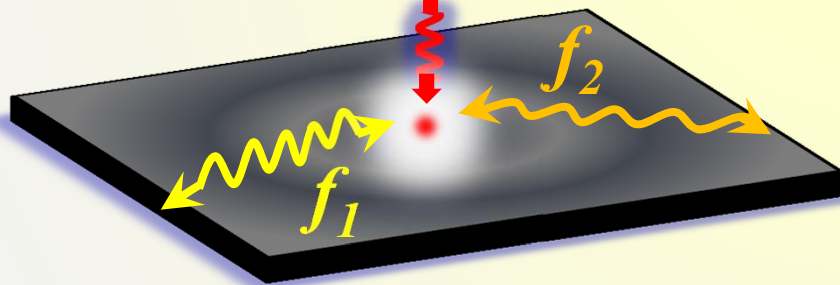
Spectrum analyzer

Amplifier

x, y, z

Tip

$$f_1 \pm f_2 = f_3$$



Input-tunable f_1 and f_2 signals

Atomic resolution

Selected energy region

Energy

Frequency

neV

MHz

Larmor precession

μ eV

GHz

Molecular rotation

Tunable

meV

THz

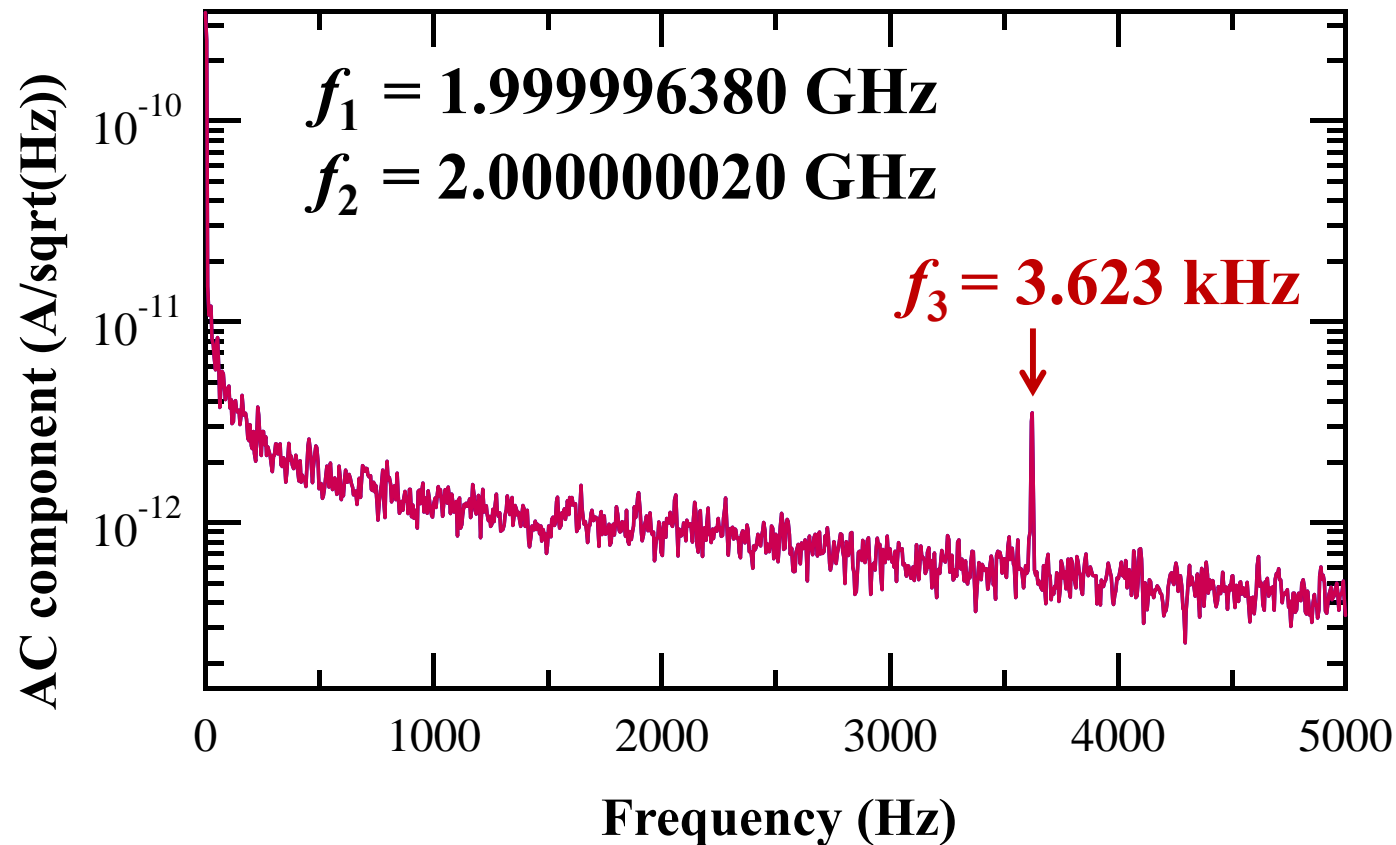
Molecular vibration

eV

PHz

peV energy resolution

実際にGHz波のヘテロダインミキシングをSTMで実現



2つのGHz信号をトンネル接合でヘテロダインミキシング
→ kHzの差周波信号にビートダウンさせて検出！

まとめ

ALMA電波望遠鏡の検出技術をSTMに導入し
THz帯域の信号を原子分解能で検出可能な
新しい計測手法:**Heterodyne scanning
tunnelling spectroscopy (HSTS)**法を提案した

HSTSの特徴

- (1)トンネル接合で起こるため空間分解能は**原子分解能以下(1 Å)**
- (2)微弱信号で良いため試料に**熱などの擾乱を与えない**
- (3)**THz領域を含む様々なエネルギー領域の分光が可能**
- (4)高いエネルギー分解能(**peV**)と時間分解能**の分光が可能**
- (5)スペクトルの**超精密解析が可能**

E. Matsuyama, T. Kondo, H. Oigawa, D. Guo, S. Nemoto, J. Nakamura,
Scientific Reports 4 (2014) 6711