

## 解説

# 低温でのプローブ顕微鏡測定

長谷川哲也, 岡崎壮平

(受取日: 2005年7月25日, 受理日: 2005年10月6日)

## Scanning Probe Microscopic Measurements at Low Temperatures

Tetsuya Hasegawa and Sohei Okazaki

(Received July 25, 2005; Accepted October 6, 2005)

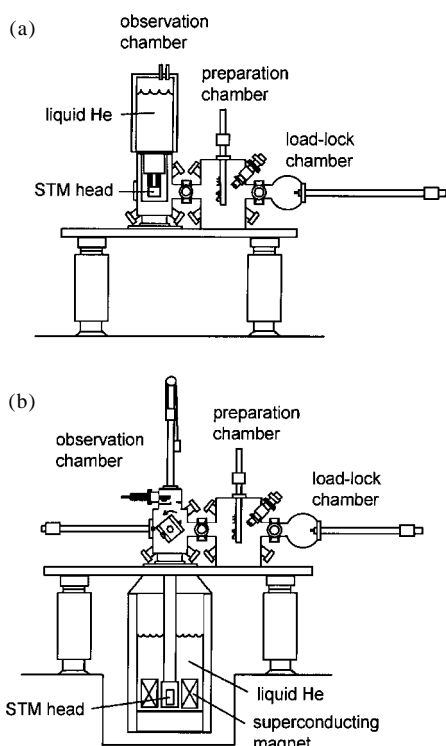
Scanning tunneling microscopes (STM) that can operate under UHV at low temperatures have been developed. STM observations of Bi-based oxide superconductors have shown that Pb atoms occupying Bi sites and Sr-site defects could be imaged selectively by appropriately setting bias voltage. Furthermore, scanning tunneling spectroscopic measurements have successfully visualized electronic phase separation into superconducting and non-superconducting domains. A variable temperature SPM instrument with sub-micron scale resolution and wide scanning range up to 15 mm has also been constructed. The instrument enables us to measure local magnetic and electric properties by using a miniature SQUID sensor and cylindrical resonator tube, respectively, as scanning probes. The former was applied to direct observation of vortices trapped in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . The latter was utilized to investigate conductivity of a Mn-based oxide,  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , as functions of chemical composition  $x$  and temperature, in a systematic manner.

### 1. はじめに

走査プローブ顕微鏡 (SPM) とは, 先端の尖った探針と試料との間の様々な相互作用を検出し, これを2次的にマッピングする装置の総称であり, 走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) がその代表例である。<sup>1)</sup> 近年のSPM技術の進展は目覚しく, 感度や空間分解能などの性能が著しく向上している。また, 表面の凹凸 (トポグラフィ) だけでなく, 電気特性や磁性, 光学特性など, 対象となる物性もバリエーションが急速に広がりがつある。<sup>1)</sup>

SPMを他の分析法と比較した場合最大の特徴は, なんとと言っても最高で原子レベルまで達する空間分解能の高さにある。また, 表面の構造と物性とを同時に計測することが可能であり, 材料の評価において重要な位置を占めつつあ

る。材料研究の立場からは, 低温でのSPM観察へのニーズも高い。例えば, 超伝導や巨大磁気抵抗などの低温に特有な相転移現象を研究対象とした場合, 低温観察は必須となる。実際, 相転移に伴い電子状態がどのように変化し, その変化は空間的に均一であるか, などが詳細に調べられており, その結果をもとに相転移のメカニズムが議論されている。<sup>1)</sup> また, 低温では熱揺らぎによる効果が小さいため, 高いエネルギー分解能で電子状態を測定することが可能となる。非弾性トンネル過程を利用した, 単一分子の振動分光などがその好例である。<sup>2)</sup> しかし, 低温でのSPM測定には様々な制約が生じ, 必ずしも装置・技術の面で確立しているとは言えない状況にある。本稿では, 低温用SPM装置として, 原子スケールのプローブである走査型トンネル顕微鏡 (STM), およびメゾスコピック (ミクロン~サブミク



**Fig.1** Low temperature STM instruments. In the type A, a vacuum chamber, in which a STM head is sustained by springs, is immersed into a cryostat. In the type B, a cooling vessel is placed over a STM head.

ロン)スケールの空間分解能を持つ走査SQUID, マイクロ波顕微鏡を例として取り上げ, 装置の開発の現状, ならびにそれを用いた観察結果について解説したい。

## 2. 低温STM装置

STMは表面敏感であるため, 低温測定には超高真空下での動作が不可欠となる(真空度が悪いと表面にガスなどが吸着して測定障害となる)。しかし, 超高真空下では, 熱伝導を利用してSTMヘッドを冷却する以外に方法がなく, いかに冷却効率を上げることが問題となる。また通常, 冷却には液体窒素や液体ヘリウムなどの冷媒を用いるが, 冷媒の発泡に伴う振動にも注意を払う必要がある。以上のように, 低温STMには, 真空, 低温, 防振という, いわば相反する要求が課せられているわけであるが, これらを満足させるべく, 様々なタイプの装置が開発されてきた。

筆者らが用いている装置の概略をFig.1に示す。Fig.1(a)では, 冷媒の貯蔵タンク(クライオスタット)がSTMヘッドの上部に設置されており, コンパクトな装置を設計できる, STMヘッドを直接目視できるなどの利点があるが, 反

面, 冷却効率がやや悪く, 液体ヘリウムを用いても到達温度は10 K程度である。また, 重心が高く, 防振の面では不利である。Fig.1(b)は, クライオスタット内部にSTMヘッドを納めるタイプであり, 重心も低く振動に強い上, ヘッド周囲の壁が冷媒に直接接触しているため, 確実に冷媒の温度まで冷却できる。さらに, クライオスタット内に超伝導磁石を設ければ, 10 T程度の磁場を印加することができる。一方, 装置が大型になる上, 試料や探針の交換を「手探り」で行わなければならない, 精密な装置設計を要する。これらのタイプそれぞれに得手不得手があり, 例えば筆者らは, 表面化学反応の観察にはFig.1(a)を, 後述の超伝導物質の観察にはFig.1(b)を使用している。

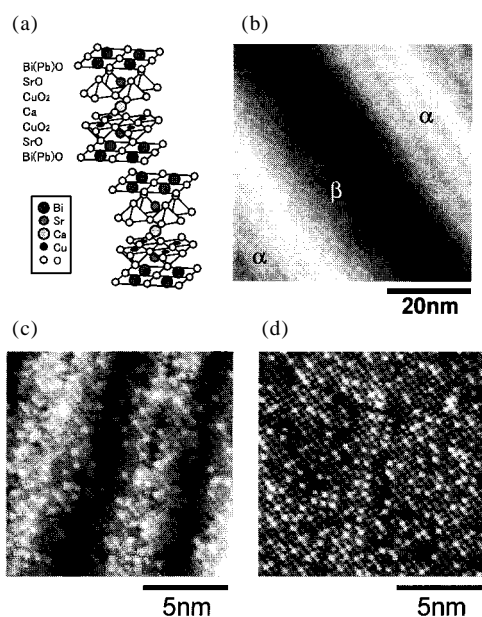
低温STMの場合, 冷却する空間に限られる上, 防振性能を高めるためにも, ヘッド部は極力小型に設計する必要がある。Fig.1の例では, 探針走査用に円筒形ピエゾを用いており, 探針を試料に近づける粗動機構にも, ピエゾ素子による慣性駆動方式を採用している。モーターのような機械的な機構は不要であるため, 熱の流失を最小限に抑えることができる。ただし, 低温では, 一般にピエゾ素子の性能が劣化する。比較的温度依存性の小さい材質を用いても, 液体ヘリウム温度での圧電定数は, 室温の1/2程度である。Fig.1の装置の場合, 液体ヘリウム温度での走査範囲は10  $\mu\text{m}$  四方程度に制限される。

STM測定では, 試料の表面処理がきわめて重要である。例えば, シリコンなどの半導体を測定する場合には, 真空チャンバー内で通電加熱し, 表面に吸着した物質を除去する。一方, 後述の酸化物試料の場合には, 表面から酸素が脱離するため, 加熱処理ができない。代わって, チャンバー内で機械的にへき開する操作がしばしば行われる。

## 3. 酸化物超伝導体の低温STM/STS観察

Fig.1(b)の装置を用いて $\text{Pb}_{0.6}\text{Bi}_{1.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 系超伝導体を測定した結果について以下に紹介する。<sup>3-5)</sup> 同超伝導体は, Fig.2(a)のような結晶構造をしており, 隣接するBiO層間はファンデルワールス力により結びついているため, 容易にへき開して清浄表面が得られる。なお, 超伝導転移温度 $T_c$ は82 Kである。

へき開面上, 比較的広い走査範囲で観測されたSTM像をFig.2(b)に示す。測定温度は4.3 Kである。図より, 縞模様のある領域( $\alpha$ 相)とない領域( $\beta$ 相)とに相分離(化学相分離)している様子がみとれる。<sup>6)</sup> この縞模様は, Bi系超伝導体に特有の変調構造を表しており, 縞に対応して電子密度の粗密が周期的に繰り返す。キャリア量が増すにつれ, 変調の周期は伸びることが知られており, さらに過剰にキャリアがドーブされると変調は消失する。従って, Fig.2のSTM像から,  $\beta$ 相の方がキャリア密度が高いと推

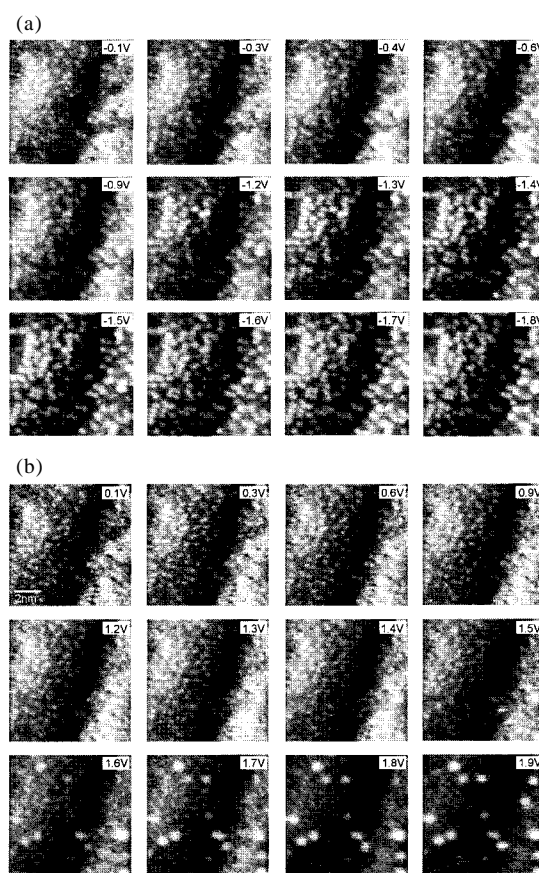


**Fig.2** STM images of  $\text{Pb}_{0.6}\text{Bi}_{1.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  at 4.3 K. (a) crystal structure of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , (b) wide scan STM image indicating chemical phase separation into Pb-poor  $\alpha$  and Pb-rich  $\beta$  phases, (c) narrow scan STM image taken for the  $\alpha$ -phase, (d) narrow scan STM image taken for the  $\beta$ -phase.

測される。なお、相分離のパターンは多くの場合、Fig.2(b)のようなラメラ状であったが、バブル状の構造もときおり観測された。

より狭い領域で観測されたSTM像をFig.2(c), (d)に示す。 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相のいずれにおいても、間隔約0.35 nmの正方格子状の原子配列が認められる。結晶構造との対比およびバンド計算の結果から、ここで見えているのは、 $\text{BiO}$ 面上のBi原子であると考えられている。図を注意してみると、一部の原子は、より明るいコントラスト（凹凸で言えばより突出している）で描かれていることがわかる。明るい原子の割合は、 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相それぞれ20%、24%であり、これらの値はPbの添加量にほぼ等しいことから、Fig.2(c), (d)の明るい原子はBiサイトを置換したPb原子であると同定できる。Biイオンは+3価であるのに対しPbは+2価であるため、Pb置換の進んだ $\beta$ 相により多くのキャリア（ホール）が導入されたものと解釈できる。図からは、Pb原子はランダムに分布しているようにみえるが、自己相関解析の結果、正方格子の最隣接サイトにPb原子が存在する確率は低いことが判明した。これは、Pb原子間の反発によるものと考えられる。

STM像のバイアス電圧 $V$ 依存性をFig.3に示す。<sup>5)</sup> 負バイ

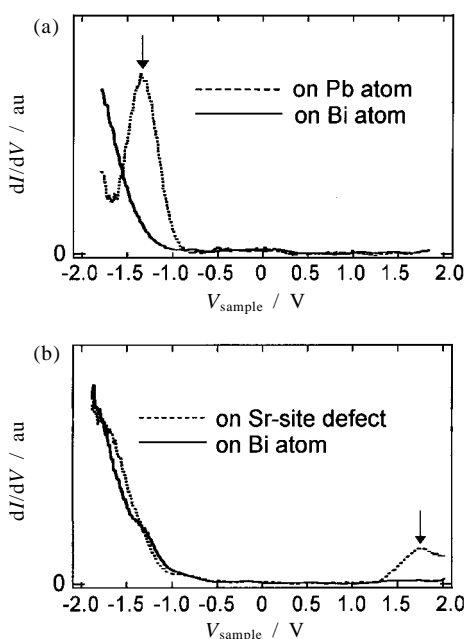


**Fig.3** STM images of  $\text{Pb}_{0.6}\text{Bi}_{1.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  taken at (a) negative and (b) positive bias voltages at 4.3 K.

アス ( $V < 0$ ) 側では、 $|V|$  が大きくなるにつれ、Pb原子によるコントラストがより明確になるのに対し (Fig.3(a)), 正バイアス側  $V > 1.5$  Vでは、新たな構造が出現していることがわかる。詳細は省略するが、この正バイアスで現れる新構造は、Srサイトを置換したBi原子に対応すると考えられる。従って、バイアス電圧を調節することにより、異なる不純物を選択的に可視化することができる。それでは、なぜバイアス電圧によりSTM像は変化するのであろうか。これは、以下に述べるように、電子状態の空間分布を反映している。探針（本研究の場合PtIr合金）は典型的な金属であるので、トンネル電流 $I$ は以下の式で与えられる。

$$I \propto \exp(-a \phi d) \int_0^{eV} N(E) dE \quad (1)$$

ここで、 $d$ は探針 - 試料間の距離、 $\phi$ はトンネル障壁の高さ、 $a$ は定数 ( $d, \phi$ の単位をそれぞれ、eVとすると $a \sim 1$ )である。また $N(E)$ は、フェルミエネルギーを基準とした局所状態密度である。STMではトンネル電流が一定となるよう



**Fig.4** Site-selective tunneling spectra of  $\text{Pb}_{0.6}\text{Bi}_{1.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  at 4.3 K. (a) tunneling spectra taken for a Pb atom and a Bi atom, (b) tunneling spectra taken for a Sr-site defect and a Bi atom.

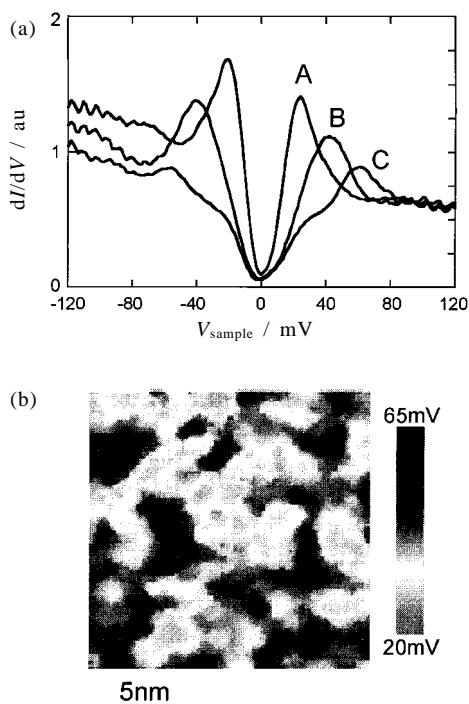
にフィードバックをかけるため、STM 像は表面の凹凸だけでなく  $N(E)$  も反映する。あるバイアス電圧において STM 像のコントラストが高くなるということは、そのバイアス電圧近傍の局所状態密度  $N(eV)$  が増大していることを意味する。

$N(eV)$  の変化をより明確に捉える実験手法に、走査トンネル分光 (STS) がある。これは、任意の位置で探針を固定し (すなわち  $d$  を固定し)、すばやく  $V$  を掃引して、その時のトンネル電流の変化を記録する。式(1)を微分すると

$$dI/dV \propto N(eV) \quad (2)$$

となることからわかるように、 $dI/dV$ - $V$  曲線 (トンネルスペクトル) が、局所状態密度関数  $N(eV)$  に対応する。Pb 原子および Bi/Sr 不純物サイトの位置で観測されたトンネルスペクトルを Fig.4 に示す。<sup>5)</sup> まず、Pb 原子の位置では、価電子帯のバンド端付近に不純物準位が見られる。上述のように、Pb は +2 価として  $\text{Bi}^{3+}$  サイトを置換していると考えられるが、実際 Fig.4(a) でも p 型の挙動を示している。一方、 $\text{Sr}^{2+}$  サイトを置換した  $\text{Bi}^{3+}$  の場合は n 型の準位を形成すると予想され、Fig.4(b) の結果と矛盾しない。

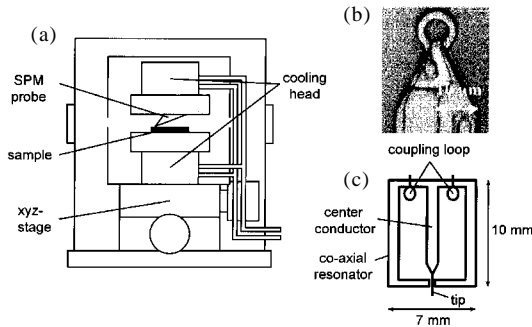
ところで、Fig.4 に示す不純物準位はフェルミエネルギーから離れているため、超伝導には直接関係しない。超伝導



**Fig.5** STS results of  $\text{Pb}_{0.6}\text{Bi}_{1.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  at 4.3 K. (a) typical tunneling spectra representing (A) superconducting, (B) intermediate and (C) non-superconducting features, (b) gap value ( $\Delta$ ) map.

はフェルミエネルギー近傍の電子が凝縮状態へと転移する相転移であるが、これをトンネル分光により直接観測できる。4.3 K で  $\text{Pb}_{0.6}\text{Bi}_{1.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  系のトンネル分光測定を行ったところ、スペクトルは nm のオーダーで空間変化をしていることがわかった。典型的なトンネルスペクトルを Fig.5(a) に示す。<sup>3,4)</sup> スペクトル A をみると、微分コンダクタンス  $dI/dV$  は  $V = \pm 25$  meV でピークを迎えた後、ゼロバイアス近傍で急激に減少している。これは超伝導に特有の現象であり、超伝導ギャップ構造と呼ばれる。一方、スペクトル C では、 $dI/dV$  のピークが抑制されており、さらにギャップ値も広がっている。これは擬ギャップ構造と呼ばれ、超伝導の位相コヒーレンスが失われた状態であると考えられている。すなわち、スペクトル A の位置は超伝導状態にあるのに対し、スペクトル C の領域では超伝導が消失している。探針を走査しながらトンネル分光を行うことで、原子分解能を保ちつつ、今観測している領域が超伝導状態にあるかどうかを識別できることになる。

上記のような STS 測定を行い、トンネルスペクトルから読み取ったギャップ値をマッピングした結果を Fig.5(b) に示す。<sup>3,4)</sup> Fig.5(b) で、明るい領域、暗い領域はそれぞれ超



**Fig.6** Variable temperature SPM instrument. (a) schematic picture, (b) miniature SQUID ring, (c) cylindrical resonator tube.

伝導, 非超伝導相に対応する。これより, nmのスケールで超伝導領域と非超伝導領域とに相分離(電子相分離)していることがわかる。<sup>7-9)</sup> この原因として様々な説が唱えられているが, BiO層に存在する過剰酸素のクーロンポテンシャルに起因するとする説が有力である。<sup>10)</sup>

#### 4. 低温型物性評価プローブ

次に, 温度可変(液体He温度~室温)の環境下で, 導電性や磁性などの物理物性を計測するためのSPMシステムについて紹介したい。同装置では, 原子分解能は求めず, 空間分解能としてはnm~μm程度に設定し, むしろmm以上の広範囲での測定が行えるよう設計した。Fig.6に装置の概略を示す。<sup>11)</sup> 試料ステージはステップモーターにより制御し, 最大15 mm四方の走査が可能である。また, ステージ内部を流れる液体Heの流量, ならびにステージ周囲に設置したヒーターに供給する電流を調節することにより, 3 K~室温の範囲で温度制御が可能である。温度制御の精度は0.1 K程度である。

物性評価用のプローブはステージ上部に固定されており, 対象となる物性にあわせ, プローブを交換する。物性プローブの例をFig.6(b), (c)に合わせて示す。Fig.6(b)は, 磁性評価用の微小SQUID(超伝導量子干渉素子)であり, AFM用カンチレバーの先端に, リソグラフィ技術を用いて作製する。<sup>12)</sup> SQUIDとは, 弱結合部を含んだ超伝導材料製のリングであり, リング内部を貫く磁束量を定量的に評価できる。磁場感度がnTレベルと非常に高いのが特徴である。空間分解能はリングの内径で規定され, 現在, μm程度のものが開発されている。SQUIDは超伝導状態で動作させる必要があるため, プローブも液体ヘリウムにより冷却する。

Fig.6(c)は電気特性評価用のマイクロ波プローブである。<sup>11,13,14)</sup> 円筒形の小型空洞共振器(共振周波数~GHz)に微細な穴を明け, そこから探針を突出させる。共振器に

カップリングループを通じてマイクロ波を供給すると, 探針の先からエバネッセント波が生じるが, これが試料と相互作用する結果, 共振器の共振周波数 $f$ , ならびに共振の鋭さを表すパラメータである $Q$ 値が変化する。この変化をネットワークアナライザで検出する。

誘電体(絶縁体)試料に対し探針を接触させた場合,  $\Delta f$ ,  $\Delta Q$ は, 試料の複素誘電率( $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$ )と以下のように関係づけられる。<sup>13)</sup>

$$-(\Delta f/f) = C_r/2C_0 \quad (3)$$

$$C_r = -4\pi\epsilon_0 R_0 \left[ \frac{\ln(1-b)}{b} + 1 \right] \quad (4)$$

$$b = (\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 1) \quad (5)$$

$$\Delta(1/Q) = -(\epsilon_i/\epsilon_r)(\Delta f/f) \quad (6)$$

ここで,  $R_0$ は探針の半径である。浮遊容量 $C_0$ を誘電率既知の標準試料から求めておけば, 式(3)~(6)に従い,  $\Delta f$ ,  $\Delta Q$ より $\epsilon$ を見積もることができる。なお, ここで言う誘電率とは, 正確には共振周波数 $f$ における値であり, DCや光学領域での値とは異なることに注意されたい。空間分解能は,  $R_0$ および $\epsilon$ に依存するが, 強誘電体の場合,  $R_0/10$ 程度である。従って, 尖った針を用いるほど高い空間分解能が得られる。実際, AFM用カンチレバーを使用することで, 原子レベルの分解能が達成されている。<sup>15)</sup>

導電性試料の場合, 状況はやや複雑であり, 電気伝導度 $\sigma$ が増大するにつれ $\Delta f$ は単調に増加するのに対し,  $\Delta(1/Q)$ は極大を示す関数形をとる。 $\Delta(1/Q)$ の方が $\sigma$ 変化に敏感であるが,  $\sigma$ は $\Delta(1/Q)$ の一価関数になっていないため,  $\Delta f$ 値の振る舞いも考慮して $\sigma$ を半定量的に評価する。<sup>13)</sup>

#### 5. 超伝導体中に捕捉された磁束量子の直接観測

超伝導体に電流を流すと磁場が発生するが, 生じた磁束は, 超伝導体中で量子化される。この磁束量子が電流からローレンツ力を受け運動すると, エネルギー散逸が起き, 有限の抵抗が発生する。従って, 超伝導体に大きな電流を流すためには, 磁束量子を捕捉するための何らかの構造(ピン止め中心)を導入する必要がある。高温超伝導体の場合, 何が有効なピン止め中心かは必ずしも明らかではなく, 磁束量子の振る舞いを直接調べるのが重要となる。

Fig.6(b)の微小SQUIDを用い,  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ 超伝導体中に捕捉された磁束量子を観察した結果をFig.7に示す。<sup>16,17)</sup> 観察した結晶面はab面であり, Fig.7は観察面に垂直方向の磁場分布を表している。なお, 同方向に4 μTの弱い外部磁場を印加している。 $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ の超伝導転移温度 $T_c$

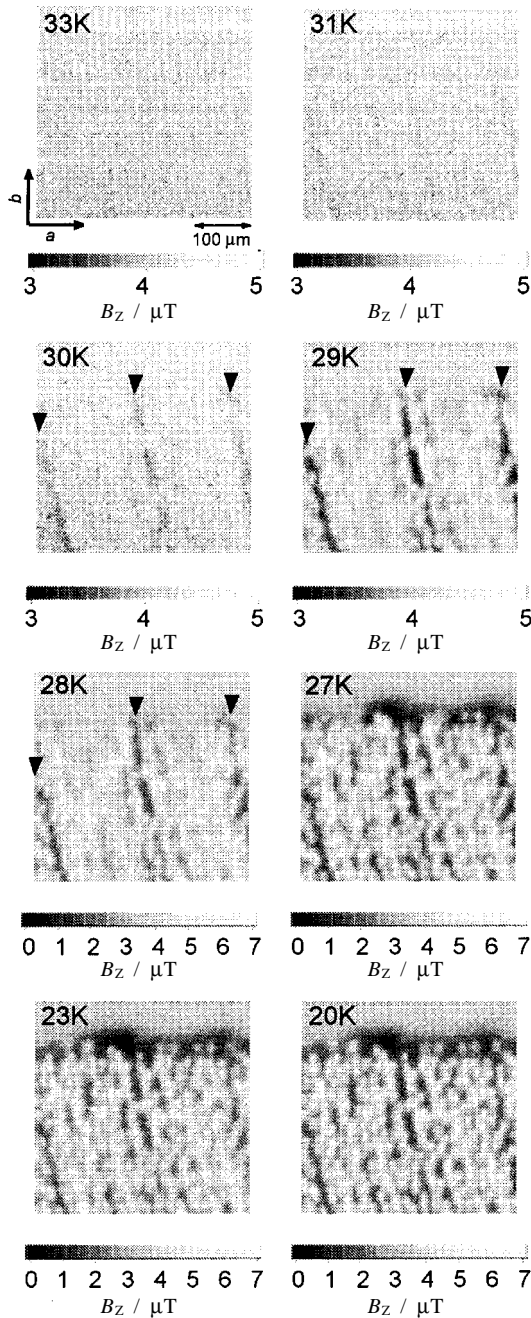


Fig.7 Scanning SQUID images of  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$  at various temperatures.

= 30 K よりも十分に高い  $1T = 33 \text{ K}$  では、磁束の量子化は起きないため、観測される磁場は均一である。これに対し、 $T_c$  直上の 31 K まで温度を下げると、磁場像にストライプ状の暗い領域 (Fig.7 の矢印の領域) が現れる。これは、超伝導

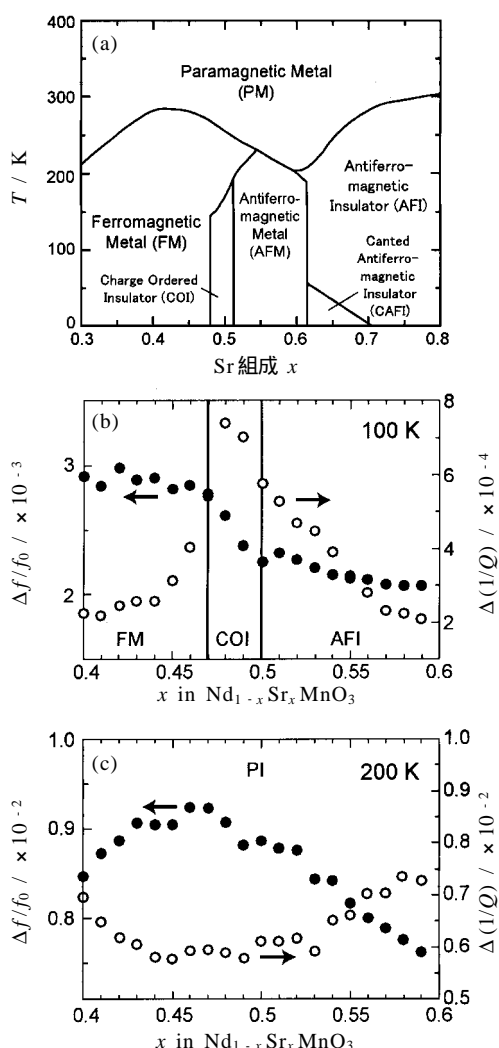
に特有なマイスナー効果により磁束が排除されたためであると考えられる。すなわち、同試料には何らかの不均一性があり、 $T_c$  の僅かに高い領域がまず超伝導に転移してマイスナー効果を示したものと考えられる。ただし、この温度では、磁束量子は観測されない。さらに温度を下げ 29 K になると、全体がマイスナー効果を示すようになる。また、 $T_c$  の高い領域を避けるようにして、磁束量子が出現する。さらに温度を下げて、磁束量子の分布は変化しないが、28 K では、磁束量子の半径が比較的大きいことがわかる。これは、まだ磁束量子が完全に捕捉されておらず、ピン止めサイトの周辺で、位置が揺らいでいるためと考えられる。1 枚のイメージを得るには 30 分程度の時間を要するため、時間平均を観測していると考えてよい。

なぜこのようなストライプ状の配列を生じるかに興味を持たれるが、電子線マイクロアナライザ (EPMA) により  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$  結晶の局所組成分析を行った結果、Sr/La 組成比がわずかではあるが空間的に揺らいでいることが判明した。<sup>17)</sup> 組成揺らぎは Sr 量にして  $\sim 2\%$  というごく僅かなものであるが、より Sr 量が高い領域ほどキャリアドーピング進んでおり  $T_c$  が低いと予想される。実際、低 Sr 量領域と、Fig.7 で  $T_c$  の高いストライプ状領域とは完全に一致しており、磁束量子は、より  $T_c$  の低い領域に選択的に捕捉されていると考えられる。以上の結果より、僅かな組成変調は有効なピン止めサイトになると結論できる。

## 6. 巨大磁気抵抗材料の導電性評価

SPM はほとんどの場合、試料表面の微細構造を観察など、物性研究のためのツールとして利用される。ところが最近、コンビナトリアル材料合成と組み合わせることで、材料研究や材料探索のための道具として SPM を利用する動きが活発になりつつある。<sup>18)</sup> 例えば、パルスレーザー蒸着の場合、二つの原料 A, B を用い、さらにマスクを移動させながら蒸着することにより、組成が連続的に変化した薄膜 (組成傾斜膜) を得ることができる。この組成が変化している方向に物性プローブを走査させれば、必要とする機能が最大となる組成を迅速に求めることができる。上述は 2 元組成傾斜膜の例であるが、3 元系の組成傾斜も行われている。また、化学組成だけでなく、合成温度などの実験パラメータについても傾斜をかけることが可能である。

$\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln}$  は希土類元素,  $\text{M}$  はアルカリ土類元素) は巨大磁気抵抗材料として知られているが、その物性は、 $\text{Ln}$ ,  $\text{M}$  の組み合わせ,  $\text{M}$  の組成  $x$ , 温度に応じて様々に変化する。一例として、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  のバルク相図を Fig.8(a) に示す。低温では、 $x < 0.48$  の領域は強磁性金属であるのに対し、 $0.48 < x < 0.51$  は電荷秩序絶縁相、 $x > 0.51$  は反強磁性金属相となる。このような相図を作製するには、



**Fig.8** Electrical properties of  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  probed by scanning microwave microscope. (a) bulk phase diagram of  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , (b)  $\Delta f$  and  $\Delta(1/Q)$  values as functions of  $x$  at 100 K, (c)  $\Delta f$  and  $\Delta(1/Q)$  values as functions of  $x$  at 200 K.

通常は、多数の単結晶試料を合成し、その物性（電気伝導性や磁性など）を丹念に調べる必要があり、膨大な時間を要する。このような相図作りを高速に行うため、Sr組成 $x$ が連続的に変化している組成傾斜膜を $\text{MgO}$ 基板上に作製し、電導性の変化を低温型マイクロ波顕微鏡で評価した。その結果をFig.8(b), (c)に示す。<sup>11)</sup>

まず100 Kでの測定結果を見ると、Sr組成が増加するにつれ、 $\Delta f$ は単調に減少していくことがわかる。特に、 $x = 0.47 \sim 0.5$ での $\Delta f$ の変化が著しい。一方、 $\Delta(1/Q)$ は、 $x =$

0.48で鋭い極大を示す。以上の結果から、導電率は、 $x$ の増加とともに減少していると結論できる。前述の磁気プローブによる測定から、 $x < 0.47$ が強磁性、 $x > 0.47$ が非磁性という結果を得ており、<sup>19)</sup>最終的に、 $x < 0.47$ は強磁性金属相 (FM)、 $x > 0.5$ は反強磁性絶縁相 (AFI)、その間は電荷秩序絶縁相 (COI)であると結論した。一方、200 Kでは、 $\Delta f$ 、 $\Delta(1/Q)$ ともに組成依存性は小さく、常磁性絶縁体であると考えられる。なお、ここで得られた相図は、バルクの相図 (Fig.8(a))とは異なっていることに注意されたい。本薄膜はエピタキシャル成長をしており、膜は基板から引っ張り圧力を受けるため、それに応じて安定な電子相が変化したものと考えられる。<sup>20)</sup>

### 7. おわりに

以上述べてきたように、各種物性を局所的に検知するプローブとしてSPMの進展は目覚ましい。本稿では、電気特性、磁気特性の温度依存測定を中心に紹介したが、その他、光学特性や熱物性評価用プローブの開発も進んでいる。また、SPMは、微細な組織や構造を観察する手法にとどまらず、材料探索用のツールとしての役割も担いつつある。今後、対象とする物性のバリエーションがますます広がることを期待したい。

### 文 献

- 1) 日本表面科学会編, ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡, 丸善, (2002).
- 2) 米田忠弘, 川合眞紀, 固体物理 **39**, 465 (2004).
- 3) G. Kinoda, T. Hasegawa, S. Nakao, T. Hanaguri, K. Kitazawa, K. Shimizu, J. Shimoyama, and K. Kishio, *Phys. Rev. B* **67**, 224509 (2003).
- 4) G. Kinoda, T. Hasegawa, S. Nakao, T. Hanaguri, K. Kitazawa, K. Shimizu, J. Shimoyama, and K. Kishio, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1178 (2003).
- 5) G. Kinoda, H. Mashima, K. Shimizu, J. Shimoyama, K. Kishio, and T. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **71**, R020502 (2005).
- 6) I. Chong, Z. Hiroi, J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kishio, T. Terashima, Y. Bando, and M. Takano, *Science* **276**, 770 (1997).
- 7) S. H. Pan, J. P. O'Neal, R. L. Badzey, C. Chamon, H. Ding, J. R. Engelbrecht, Z. Wang, H. Eisaki, S. Uchida, A. K. Gupta, K.-W. Ng, E. W. Hudson, K. M. Lang, and J. C. Davis, *Nature* **413**, 282 (2001).
- 8) T. Cren, D. Roditchev, W. Sacks, J. Klein, J.-B. Moussy, C. Deville-Cavellin, and M. Lagues, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 147 (2000).
- 9) K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman, E. W.

- Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, *Nature* **415**, 412 (2002).
- 10) Z. Wang, J. R. Engelbrecht, S. Wang, H. Ding, and S. H. Pan, *Phys. Rev. B* **65**, 064509 (2002).
  - 11) S. Okazaki, N. Okazaki, X.R. Zhao, H. Sugaya, S. Yaginuma, R. Takahashi, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Chikyow, H. Koinuma, and T. Hasegawa, *Appl. Surf. Sci.* in press.
  - 12) T. Morooka, S. Nakayama, A. Odawara, and K. Chinone, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L119 (1999).
  - 13) C. Gao and X.-D. Xiang, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3846 (1998).
  - 14) I. Takeuchi, T. Wei, F. Duewer, Y. K. Yoo, X.-D. Xiang, V. Talayansky, S. P. Pai, G. J. Chen, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2026 (1997).
  - 15) H. Odagawa, Y. Cho, H. Funakubo, and K. Nagashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 3808 (2000).
  - 16) J. Kasai, N. Okazaki, Y. Togawa, T. Sasagawa, J. Shimoyama, K. Kishio, H. Koinuma, and T. Hasegawa, *Appl. Phys. A* **72**, S263 (2001).
  - 17) J. Kasai, N. Okazaki, T. Hasegawa, Y. Togawa, T. Sasagawa, J. Shimoyama, K. Kishio, M. Ohtani, T. Fukumura, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1327 (2004).
  - 18) 鯉沼秀臣, 川崎雅司監修, コンビナトリアルテクノロジー, 丸善 (2004).
  - 19) H. Sugaya, S. Okazaki, T. Hasegawa, N. Okazaki, J. Nishimura, T. Fukumura, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Appl. Surf. Sci.* **223**, 68 (2004).
  - 20) Y. Konishi, Z. Fang, M. Izumi, T. Manako, M. Kasai, H. Kuwahara, M. Kawasaki, K. Terakura, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3790 (1999).

### 要 旨

超高真空低温STMを開発した。同装置をPb添加Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>系超伝導体の観察に応用した結果、Biを置

換したPb原子、およびSrサイトの格子欠陥を選択的に可視化できた。また、走査トンネル分光により、ナノスケールの超伝導/非超伝導相分離を直接観察することに成功した。

サブミクロンスケールの空間分解能を持ち、かつ15 nmに渡る広範囲の走査が可能な温度可変SPM装置も同時に開発した。プローブとして、微小SQUIDおよび小型空洞共振器を装着することにより、それぞれ局所的な磁性、電気特性を評価できる。前者を用いてLa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>系超伝導体の観察を行ったところ、組成揺らぎに起因する磁束量子の1次元配列を観測した。また後者により、マンガン酸化物の組成と電導性との関係を詳細に調べた。本装置は、材料探索のためのツールとしても非常に有効であることが示された。



長谷川哲也 Tetsuya Hasegawa  
 東京大学大学院理学系研究科, Graduate School of Science, The Univ. of Tokyo,  
 TEL.&FAX. 03-5841-4353, e-mail: hasegawa@chem.s.u-tokyo.ac.jp  
 研究テーマ: 機能性材料, 固体物性  
 趣味: ゲーム, パズル



岡崎壮平 Sohei Okazaki  
 東京大学大学院理学系研究科, Graduate School of Science, The Univ. of Tokyo,  
 TEL.&FAX. 03-5841-4603, e-mail: okazaki@chem.s.u-tokyo.ac.jp  
 研究テーマ: マイクロ波プローブ, 固体物性  
 趣味: 睡眠, 旅行