

原子間力顕微鏡による Nb(110)の酸化表面構造解析[†]安井 勇気^{1,*}・松永 克志^{2,3}・鷺坂 恵介⁴・杉本 宜昭¹¹ 東京大学大学院新領域創成科学研究科 〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5² 名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町³ 一般財団法人ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 〒456-8587 愛知県名古屋市熱田区六野 2-4-1⁴ 国立研究開発法人物質・材料研究機構マテリアル基盤研究センター 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

(20XX年XX月XX日受付; 20XX年XX月XX日掲載決定)

Structural Analysis for the Oxide Surface of Nb(110) with atomic force microscopy

Yuuki Yasui^{1,*}, Katsuyuki Matsunaga^{2,3}, Keisuke Sagisaka⁴, and Yoshiaki Sugimoto¹¹Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan²Department of Materials Physics, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8603, Japan³Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1 Mutsuno, Atsuta, Nagoya 456-8587, Japan⁴Center for Basic Research on Materials, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

(Received XXX XX, 20XX; Accepted XXX XX, 20XX)

Nb has the highest superconducting transition temperature among elemental materials, which makes it a realistic choice for superconducting junctions. However, self-organized oxide structures on its surface impede the preparation of well-defined interface. Once the oxide structure is clarified, this oxidized surface may be used as an interface. Atomic force microscopy can distinguish different elements among ionic crystals depending on the charge state of the scanning probes. We applied this method to the oxide surfaces of Nb(110) for structural analysis and observed Nb and O atoms independently as well as simultaneously. A structural model was constructed based on the density functional theory. Additionally, the density of states and the Bader charge were analyzed.

KEYWORDS: atomic force microscopy, scanning tunneling microscopy, oxide surface, niobium

1. はじめに

1.1 ニオブ表面の酸化構造

ニオブは、単体金属の中で最も高い超伝導転移温度 ($T_c = 9.2$ K)をもつ。そのため、高価な冷凍機を用いずとも、超伝導状態を実現できる。超伝導状態の位相を

利用することで、超伝導体-絶縁体-超伝導体接合から高感度な磁束計を作ることが可能である。また、超伝導体-金属接合を用いた研究もいまだ活発に研究が行われている^{2,3)}。このような接合を持つデバイスの特性には接合界面のトンネルバリアが重要となる⁴⁾。そのため、よく定義された界面を用意する必要がある。

超伝導転移温度に関してはニオブに優位性があるものの、界面の用意には問題をかかえる。その理由は、真空中であっても表面が酸化膜で覆われており、酸化膜の除去が難しいことにある。通常の金属であれば、

[†]2023年日本表面真空学会学術講演(2023年10月31日~11月2日)にて発表

*E-mail: yasui@k.u-tokyo.ac.jp

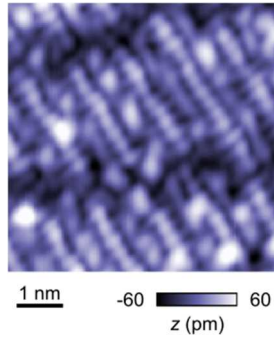


Fig. 1. (color online) STM topographic image of the Nb(110) oxide surface. Measurement temperature $T = 5$ K, Sample bias $V_s = -10$ mV, set point current $I_s = -100$ pA, and oscillation amplitude $A = 0$ pm. (Reproduced from Ref. 1).

Ar⁺イオンスパッタリングおよび超高真空下でのアニーリングによって酸化膜などの不純物が除去される。一方、ニオブの場合、超高真空下でアニーリングをしても、試料内部に含まれる酸素が表面に押し出され、試料表面は酸素豊富な酸化膜を形成してしまう。近年、ニオブの酸化膜を除去する方法が提案された^{5,6)}。しかし、これらの方法では、融点のわずか 70°C 下の 2410°C まで加熱、もしくは、水素処理が必要であり、広く誰でも用いることのできる方法ではない。そこで、ニオブ酸化表面構造を明らかにすることで、代わりに酸化表面を使って接合を作るというアプローチも考えられる。

ニオブ酸化表面構造解析はこれまでに多くの研究がなされてきた。酸化表面は超高真空中のアニール温度によって異なる酸化状態をとる。145°C 以下では Nb₂O₅、300°C 以下では NbO₂、2000°C 以下では NbO が主要な酸化状態となる。高温側の NbO では平坦な表面が得られるため、走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscope, STM) を用いた研究が行われてきた。STM では Nb* chain と呼ばれる鎖状の構造が擬周期的に配列する様子が観察される (Fig. 1)。この構造をもとにモデル構造が提案されているが⁷⁻¹⁰⁾、Nb* 以外の原子を見ることができていないこともあり、統一した見解は得られていない。

STM では化学ポテンシャル μ 近傍の状態密度 (density of states, DOS) に依存した画像が得られるため、 μ 近傍に状態を持たない酸素などの元素を感知できないことも多い。一方で、力の情報を基に画像を取得する原子間力顕微鏡 (atomic force microscope, AFM) では、

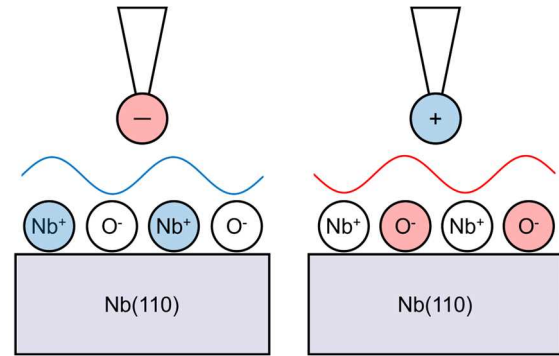


Fig. 2. (color online) A schematic illustration of AFM atom observation for ionic crystals. When the tip is negatively (positively) charged, Nb (O) atoms appear as protrusions in AFM topographic images.

酸素原子をも感じ取ることが可能である。AFM によって得られたニオブと酸素の原子像をもとに、Nb(110) 表面の酸化構造に関する新たなモデル構造を構築したので¹¹⁾、本稿ではこれを紹介する。

1.2 原子間力顕微鏡による原子像

ニオブ酸化表面の研究を紹介する前に、AFM での原子分解能について紹介する^{12,13)}。AFM で原子を可視化するには、サンプルから探針に働く引力を用いる場合と、斥力を用いる場合¹⁴⁾に大別される。ここでは、引力の場合を考える。引力は、探針最先端の原子とサンプルの原子が結合する事によって生じる。共有結合性の結晶構造をとる物質群では、AFM で古くから研究がなされてきた。代表的には、シリコン表面が挙げられ、シリコン探針の最先端の原子とシリコン表面の原子間に共有結合が形成される¹⁵⁾。ダイヤモンドでも同様にシリコン探針とダイヤモンド表面の間に Si-C 共有結合が形成される¹⁶⁾。一方で、酸化物などに現れるイオン性の結晶の場合には、探針とサンプルの間にイオン結合が形成される。

イオン性結晶の場合についてより詳しく紹介する。これらは、酸化物を含む物質群、例えば NaCl¹⁷⁾、CaF₂¹⁸⁾、TiO₂¹⁹⁻²¹⁾、MgAl₂O₄²²⁾、CuO_x²³⁾、SrTiO₃^{24,25)} などと報告されている。周波数変調法 AFM において、引力で画像取得をする際には、周波数シフト Δf (力 F を振幅 A の区間で畳み込み積分したもの) が負の値をとるようにフィードバック制御されている。これは引力を一定に保つような等力曲面をなぞることに近似される。このとき、探針サンプル間に働く引力は、「+」と「-」の電荷間に働く静電気力が主要な役割を担う。探針が「-」に帯

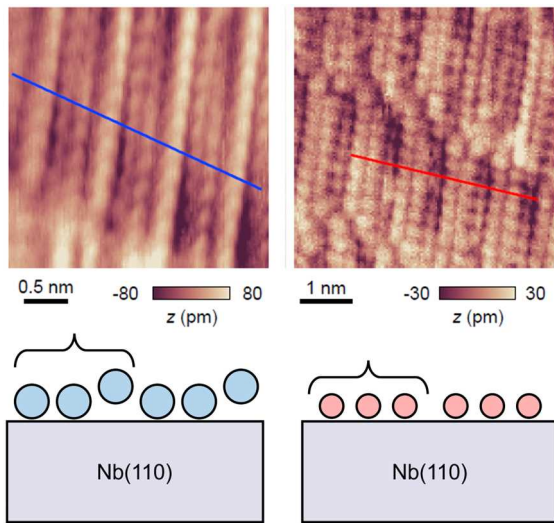


Fig. 3. (color online) AFM topographic images in the Nb mode (left) and in the O mode (right). $T \sim 300$ K. Left: $V_s = 100$ mV, set point frequency shift $\Delta f_s = -8.0$ Hz, and $A = 20$ nm. Right: $V_s = 900$ mV, $\Delta f_s = -227$ Hz, and $A = 5$ nm. The repetitions of the atoms are depicted in the schematic. Reproduced from Ref. 1).

電している場合はサンプル上の「+」に帯電した原子から引力を感じ、「-」に帯電した原子から斥力を感じるようになる。そのため、「+」に帯電した原子が凸として現れ、「-」に帯電した原子が凹として現れる。この様子を Fig. 2 に示した。このように、探針の電気的極性を適切に整えることによって見る原子を選択することができる。酸化ニオブ表面においては、ニオブが「+」、酸素が「-」に帯電した原子に相当する。

2. 研究手法

2.1 試料作製

Nb(110)単結晶基板に Ar^+ スパッタリング (1.3×10^{-3} Pa, 4 keV, 20 分間)とアニーリング(1200°C , 1 分間)を数サイクル繰り返すことで表面の不純物を取り除いた。最終的な超高真空アニーリング(3×10^{-7} Pa, 1200°C , 1 分間)により、酸素由来の表面構造が形成される。

2.2 顕微鏡観察

室温及び液体ヘリウム温度の超高真空 AFM/STM 装置を用いた。室温での測定においては、探針は市販の導電性/非導電性 Si カンチレバーを用いており、針先の酸化物は Ar^+ スパッタリングによって除去した。カ

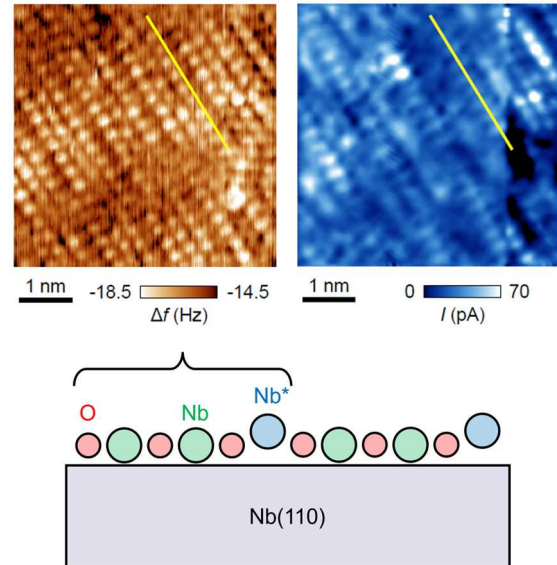


Fig. 4. (color online) AFM and STM simultaneous measurement at constant height. (left) Frequency-shift image. (right) current image. The position of a Nb^* chain is marked with a yellow line. $T = 5$ K, $V_s \sim 1$ μV , and $A = 90$ pm. Reproduced from Ref. 1).

ンチレバーの変位は光干渉計によって検出している。液体ヘリウム温度での測定には長辺振動水晶振動子を用いた²⁶⁾。振動子を共振周波数(~ 160 kHz or 1 MHz)で振動させ、周波数シフト Δf を検出する周波数変調方式を用いた。AFM のトポグラフィ像取得の際には、探針と試料の間の接触電位差による静電気力を補償するようにバイアス電圧を調整した。

2.2 第一原理計算

密度汎関数理論(density functional theory, DFT)計算には VASP プログラム の projector augmented wave 法を用いた。ニオブの $4p, 4d, 5s$ 軌道と酸素の $2s, 2p$ 軌道を考慮し、表面第一層に酸素を埋め込んだ構造をもとに、構造最適化計算を行った。

3. 顕微鏡観察像

ニオブ酸化表面における AFM トポグラフィ像を Fig. 3 に示す。探針の状態によって 2 種類の原子像が得られた。イオン結晶における先行研究の AFM 画像と同様に、ニオブが見えるモード(Nb モード)と酸素が見えるモード(O モード)に分けられると解釈される。STM

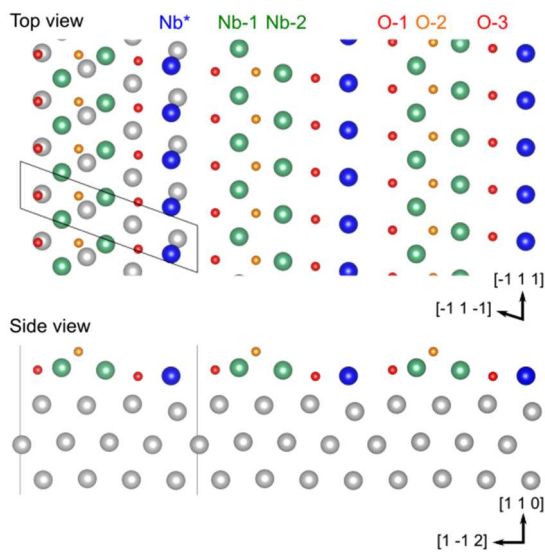


Fig. 5. (color online) A structural model for the oxide surface of Nb(110). Reproduced from Ref. 1).

で観察される Nb*に相当するチェーン構造が見られることから Fig. 3 左図がニオブの見えている画像モードに相当すると予想される。

Nb モードでは、青線に沿って画像を見ると、Nb*と思われる高い列の間に 2 列が低い位置に配置している。赤線に沿って O モードの画像を見ると、3 列が一束になって、その間が溝で隔てられている。このように、ニオブを見るパターンと酸素を見るパターンで、それぞれの原子がどのように配列しているかを独立に特定した。この配列を模式的に表したものを Fig. 3 下に示す。

次に、STM を参照信号として用いてさらなる解析を行った。STM は Nb*の位置を示しており、Nb モードの AFM と比較することにより、AFM で高く見えていたニオブ列が STM の Nb*に相当することがわかる。また、O モードの AFM と STM を同時測定することで、酸素 3 列を隔てる溝部分に Nb*が位置することがわかる(Fig. 4 上)。このように、STM を参照信号として利用することにより、ニオブと酸素の相対位置を決定することができる。顕微鏡観察からわかった周期構造をまとめると、Nb(110)酸化表面構造は Fig. 4 下の模式図のようになっていると考えられる。

4. 構造モデル

AFM で取得した画像をもとに、DFT により最適化

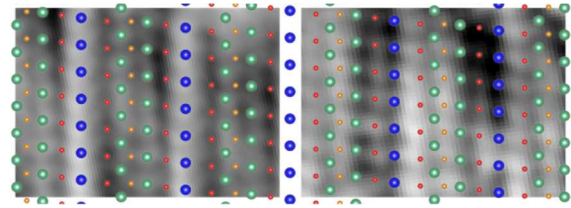


Fig. 6. (color online) Comparison of the model with the AFM topographic images in the Nb mode (left) and the O mode (right). Reproduced from Ref. 1).

された構造を模索した。これまでの報告では、酸素原子の位置がわからなかったため、バルクの NbO 結晶の(111)表面を Nb(110)表面に重ね、さらに、Nb*チェーンをアダトムとして配置させることで、モデルが提案されていた。しかし、この方法では、AFM 観察で得られる周期性を再現することはできない。そこで、異なるアプローチを用いたモデルの構築を行った。まず、バルクの Nb(110)に酸素をNb:O = 1:1となるように埋め込んだ。このままでは、最表面の原子数が過剰になるため、ニオブと酸素のペアを表面から取り除き、構造最適化計算を行った。

DFT によって得られたモデルを Fig. 5 に示す。青色の Nb*原子は $[\bar{1}11]$ 方向に伸びており、チェーン間隔は 1.17 nm となり、STM 画像とコンシステントである。また、Nb*チェーンの間に Nb が 2 列と O が 3 列あり、AFM 画像から構築される繰り返し周期を再現している。Fig. 6 に AFM トポグラフ像とモデルを重ね合わせたものを表示しているが、面内において、両者は良い一致を示していると考えられる。

次に、顕微鏡画像で観察された高さ方向との比較を考える。STM では、原子の高低差に加えて、化学ポテンシャル μ 近傍における DOS に依存した量がトポグラ

Table 1. DOS and Bader charge for the Nb(110) oxide surface model.

	Nb*	Nb-1	Nb-2	O-1	O-2	O-3
DOS at μ	0.96	0.56	0.73	0.06	0.07	0.08
Bader charge	+0.54	+1.41	+0.74	-1.22	-1.77	-1.24

フ像に現れる。そこで、 μ における各原子の DOS を計算した(Table 1)。Nb*が最も大きな値を取り、STM 画像で Nb*が主に見えていることが解釈できる。また、酸素の DOS はとても小さく、STM で酸素を見ることができていないことも同様に説明する。

AFM では、サンプルからの静電気力を感じていると考えられる。そのため、Bader charge²⁷⁾と呼ばれる、各原子の電荷状態を示す量が、AFM 画像を近似すると予想される。本モデルにおける Bader charge の値を Table 1 に示す。酸素原子の中では O-2 が最も大きな負電荷を持つため、実際の原子の高低差を打ち消す方向に AFM トポグラフィ像に働いたと考えられる。ニオブ原子については、Nb-1 の正電荷が最も大きく、この値からでは AFM 画像を説明できない。モデル図を見ると、Nb-1, Nb-2 は真空側の一部が酸素原子で覆われている一方で、Nb*は真空側に酸素原子を持たない。そのため、Nb*のもつ電荷がより効率よく探針に検出されることで、見かけ上高い位置に現れたと予想している。

5. まとめ

ニオブの(110)酸化表面において、AFM を用いた構造解析を行った。AFM によって、STM で見ることでできなかった原子を観察した。その繰り返し周期は、Nb*チェーンの間に酸素 3 列と見かけ上低い位置にあるニオブ 2 列からなる。さらに、DFT 計算により最適化されたモデルを構築し、状態密度と Bader charge による解析を行った。

文 献

- 1) Y. Yasui, K. Matsunaga, K. Sagisaka, Y. Sugimoto: Phys. Rev. B **109**, 195417 (2024).
- 2) L. Schneider, P. Beck, J. Wiebe, R. Wiesendanger: Sci. Adv. **7**, eabd7302 (2021).
- 3) L. Schneider, K. T. Ton, I. Ioannidis, J. Neuhaus-Steinmetz, T. Posske, R. Wiesendanger, J. Wiebe: Nature **621**, 60 (2023).
- 4) G. E. Blonder, M. Tinkham, T. M. Klapwijk: Phys. Rev. B **25**, 4515 (1982).
- 5) A. B. Odobesko, S. Haldar, S. Wilfert, J. Hagen, J. Jung, N. Schmidt, P. Sessi, M. Vogt, S. Heinze, M. Bode: Phys. Rev. B **99**, 115437 (2019).
- 6) J. J. Goedecke, M. Bazarnik, R. Wiesendanger: Phys. Rev. Mater. **7**, 084803 (2023).
- 7) I. Arfaoui, J. Cousty, C. Guillot: Surf. Sci. **557**, 119 (2004).
- 8) A. S. Razinkin, M. V. Kuznetsov: Phys. Met. Metallogr. **110**, 531 (2010).
- 9) M. V. Kuznetsov, A. S. Razinkin, E. V. Shalaeva: J. Struct. Chem. **50**, 514 (2009).
- 10) S. Berman, A. Zhussupbekova, B. Walls, K. Walshe, S. I. Bozhko, A. Ionov, D. D. O'Regan, I. V. Shvets, K. Zhussupbekov: Phys. Rev. B **107**, 165425 (2023).
- 11) Y. Yasui, K. Matsunaga, K. Sagisaka, Y. Sugimoto: Phys. Rev. B **109**, 195417 (2024).
- 12) 杉本宜昭: 表面科学 **38**, 514 (2017).
- 13) 杉本宜昭: 表面と真空 **65**, 59 (2022).
- 14) B. Zhu, W. Huang, H. Lin, H. Feng, K. Palotás, J. Lv, Y. Ren, R. Ouyang, F. Yang: J. Am. Chem. Soc. doi.org/10.1021/jacs.4c02424 (2024).
- 15) 森田清三, 菅原康弘: 表面科学 **23**, 132 (2002).
- 16) R. Zhang, Y. Yasui, M. Fukuda, T. Ozaki, M. Ogura, T. Makino, D. Takeuchi, Y. Sugimoto: arXiv: 2403.17427 (2024).
- 17) M. A. Lantz, R. Hoffmann, A. S. Foster, A. Baratoff, H. J. Hug, H. R. Hidber, H. J. Güntherodt: Phys. Rev. B **74**, 245426 (2006).
- 18) A. S. Foster, C. Barth, A. L. Shluger, M. Reichling: Phys. Rev. Lett. **86**, 2373 (2001).
- 19) J. V. Lauritsen, A. S. Foster, G. H. Olesen, M. C. Christensen, A. Kühnle, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, M. Reichling, F. Besenbacher: Nanotechnol. **17**, 3436 (2006).
- 20) 小野田穰, 阿部真之, 杉本宜昭: 表面科学 **38**, 413 (2017).
- 21) 久保利隆, 折田秀夫, 野副尚一: 表面科学 **28**, 367 (2007).
- 22) M. K. Rasmussen, A. S. Foster, B. Hinnemann, F. F. Canova, S. Helveg, K. Meinander, N. M. Martin, J. Knudsen, A. Vlad, E. Lundgren, A. Stierle, F. Besenbacher, J. V. Lauritsen: Phys. Rev. Lett. **107**, 036102 (2011).
- 23) J. Bamidele, Y. Kinoshita, R. Turanský, S. H. Lee, Y. Naitoh, Y. J. Li, Y. Sugawara, I. Štich, L. Kantorovich: Phys. Rev. B **86**, 155422 (2012).
- 24) D. Katsube, R. Shimizu, Y. Sugimoto, T. Hitosugi, M. Abe: Appl. Phys. Lett. **122**, 071602 (2023).
- 25) 久保利隆, 野副尚一: 表面科学 **23**, 149 (2002).
- 26) Y. Sugimoto, J. Onoda: Appl. Phys. Lett. **115** (2019).
- 27) R. F. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, (Oxford University Press, 1990)