

平成26年9月1日発行(毎月1回1日発行) 通巻760号 昭和15年4月18日第3種郵便物認可 CODEN:KAKYAU ISSN 0451-1964

C H E M I S T R Y

化学

SEPTEMBER
2014
Vol.69

9

解説・Research article

最先端顕微鏡で捉えた

酸化物薄膜の 成長メカニズム

連載講座・Serial lecture

有機化学の
新たな指導原理

有機軌道論 6

KAGAKU ◆ HUMAN TALK

有機化学徒から仏教学者に転じた

佐々木 閑さん

6
おかげ
さまで
SINCE 1954

最先端顕微鏡で捉えた 酸化物薄膜の成長メカニズム

——表面・界面物性の解明と新規材料の創成に向けて

一杉太郎^{1,2}・清水亮太¹

¹東北大学 原子分子材料科学高等研究機構(AIMR)・²JST さきがけ

すべては「遷移金属酸化物の薄膜表面の原子を見たい！」という欲求から始まった。新奇な物性を生み出す魔法の杖として期待されるエピタキシャル成長技術の原子レベルでの解明を目指して、独自の装置開発から基板の準備、薄膜作製とその評価という一連の研究の流れを紹介する。

酸化物薄膜の成長を研究する魅力

「薄膜成長」というと、「化学」とは異なる分野だと思う人もいるだろう。事実、原子レベルで厚みを精密に制御した薄膜成長は、SiやGaAs、GaNに代表されるエレクトロニクスの基本技術として半導体物理学やデバイス工学との関連が深い。このことから、薄膜成長そのものが「化学」分野として注目される機会は少ないように感じられる。しかし実際には、薄膜成長は高校や大学で学んできた「化学」の考え方がフル活用されている。薄膜物性やデバイス特性の制御には、結晶構造や対称性、格子定数、急峻な界面構造などがパラメータになっており、「化学」の用語で言い換えると、配位環境や結合角度、結合距離、熱力学的な化学親和性などに基づいた合成戦略が鍵なのである。すなわち、薄膜成長技術は無機化学的な知見の集積であり、れっきとした化学合成の一分野である点をまず強調しておきたい。そして、この「化学」が非常に面

白いのである。

筆者らは遷移金属酸化物の薄膜物性について研究を進めている。遷移金属酸化物とは文字どおり遷移金属元素と酸素の化合物であり、エネルギーデバイス用の材料として、燃料電池、触媒、Liイオン電池において非常に重要な役割を果たしている。そして、高温超伝導、超巨大磁気抵抗、強磁性、強誘電性といった多岐にわたる物性を示し、しばしば「機能の宝庫」と呼ばれる¹⁾。それら遷移金属酸化物がとる結晶構造の一つで、非常に重要なものがペロブスカイト構造(化学式 ABO_3)である。その基礎骨格は、遷移金属(B)カチオンを中心に酸素(O)アニオンが正八面体型に配位したものである(図1)²⁾。遷移金属カチオンの最外殻d電子と酸素間との異方的な化学結合が電気伝導性や磁性に大きく関与するため、ペロブスカイト型酸化物について、これまで結合距離や結合角の制御などの合成戦略を通じた新しい物性の開拓が報告されてきた。

この合成手段として用いられているのがエピタキシャル

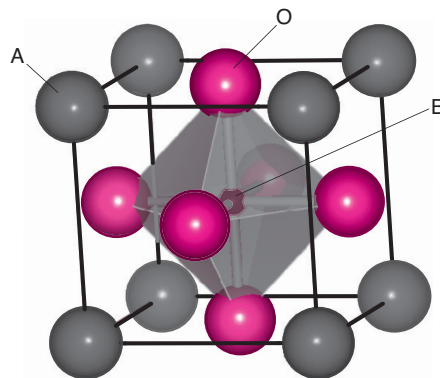


図1 ペロブスカイト型結晶構造(ABO_3)の模式図
O(酸素)からなる八面体の中心にB原子(遷移金属)が存在する。

ひとすぎ・たろう ● 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構(AIMR) 准教授, 1999年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了, <研究テーマ>固体化学, 固体物理, ナノサイエンス, <趣味>読書, 散歩
しみず・りょうた ● 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構(AIMR), 日本学術振興会特別研究員, 2011年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, <研究テーマ>固体化学, 表面物性科学, <趣味>読書, ジョギング

成長技術であり、さまざまな新奇物性を生み出す魔法の杖となっている。エピタキシャル成長とは、種結晶となる単結晶基板の結晶格子に基づいて目的物質を薄膜状に堆積させ、その薄膜の結晶方位や格子歪み(格子定数を変えること)、結晶対称性を制御する技術である。この成長法を活用することにより、たとえば、格子定数を適切に選んだ基板の上に(La,Sr)₂CuO₄を成膜すると、圧縮歪みによって超伝導転移温度を向上させることが可能である³⁾。また近年では、絶縁体どうしを貼り合わせた界面を作製すると、その界面のみで電気が流れるという魔法をかけることができると報告されている。その一例として、SrTiO₃(001)基板の上にLaAlO₃を成膜すると、その界面において自由に動ける電子が発現するのである⁴⁾。これらの発見が端緒となり、酸化物薄膜界面の研究は材料科学、物理、化学の分野で一大ブームになっているといっても過言ではない⁵⁾。

このような興味深い現象に接すると、その物性発現の起源を「原子レベルの空間分解能」で明らかにしたくなる。原子を組み合わせるだけでなぜ多彩な物性が発現するのか、いまだ謎は多い。これは、遷移金属酸化物の物性にd電子が深くかかわっており、電荷やスピン、そして電子軌道の自由度が複雑に絡み合っているからである。とりわけ、酸化物薄膜界面を舞台にした新現象の開拓において、界面が形成される第一歩である、薄膜の初期成長過程を原子レベルで理解し、さらには物性を制御したい。しかし、原子スケールにおける実

空間観察や第一原理計算に基づいて詳細に理解されているSiやGaAsなどに比べると⁶⁾、遷移金属酸化物のエピタキシャル成長の理解はまだ不十分であるといわざるをえない。

酸化物薄膜技術とSTMの融合

原子スケールで構造や電子状態を評価するのに有効な実験手法が走査型トンネル顕微鏡(STM)である。STMは表面原子の凹凸の観察だけでなく、各原子上で電子状態密度のエネルギー依存性の測定が可能である⁷⁾。これを走査型トンネル分光法(STS)と呼び、極低温(4K)・強磁場(~10T)下で1meV以下のエネルギー分解能で各原子の電子状態を精密に計測し、電子状態密度の分布を可視化する。これがSTMの最大の魅力であり、第一原理計算と対応させて物性発現の根源に迫ることができる。この技術を活用するには、熱に由来するノイズや熱膨張の影響を排除するため、極低温(4K、または77K)で安定してSTM観察可能な装置が必要となる。

このようなSTM技術自体はすでに世に存在しながらも、ペロブスカイト酸化物表面を原子分解能で直接観察した報告は数例に留まっていた^{8~12)}。その大きな理由は、ペロブスカイト型構造の単結晶は劈開ができず、その表面を原子レベルで平坦にすることが難しいためである。また元素数が多く、その化学組成(ストイキオメトリー)の制御にも困難がある。そこで筆者らは、測定対象として酸化物薄膜を活用することを決断した。薄膜を用いることにより、劈開できない物質にも展開でき、研究対象となる物質のパラエティーが飛躍的に拡大する。さらに、劈開では実現不可能なさまざまな面方位の依存性についても探ることができる。筆者らが実現する前には、作製した薄膜試料を一度も大気にさらさず、原子が周期的に並んだ表面(清浄表面)について、極低温STM/STS測定を行った実験は皆無であった。これは、高度な酸化物薄膜作製技術と原子分解能をもつ精密な極低温STM/STS測定の実験技術を「両立する」ことが難しかったためである。

このような背景から、筆者らは2008年に遷移金属酸化物薄膜のエピタキシャル成長過程を原子レベルでSTM観察し、その電子状態を高空間分解能かつ高エネルギー分解能で明らかにすることを目標に定めた。そのため、成膜とSTM/STS観察のどちらも可能な装置を独自に開発し、基板準備・薄膜作製から評価までを一貫して取り組んできた。この研究は化学の分野でいうと固体化学に属し、①原子スケールで精緻に作製した薄膜を高空間分解能で観察し、②観察によって得られた知見を物質開発の指針として還元する、という観点で、「固体ナノ化学」と呼ぶことができるだろう(図2)。ここでは

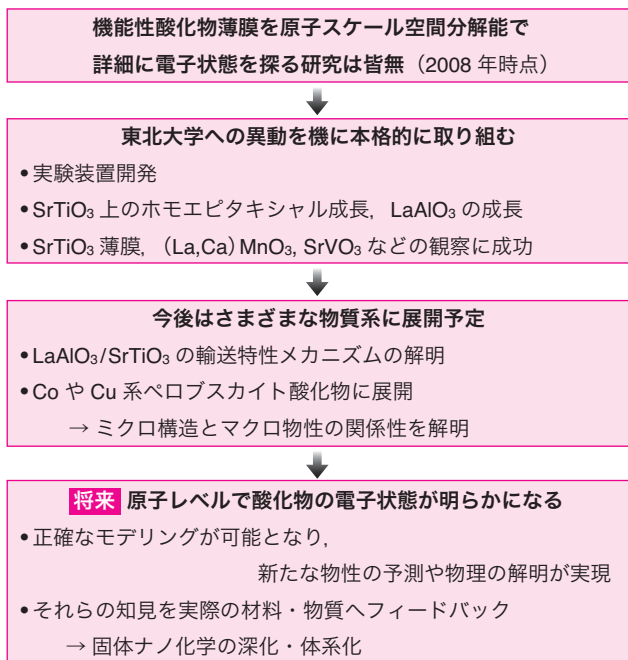


図2 筆者らの研究の流れと構想

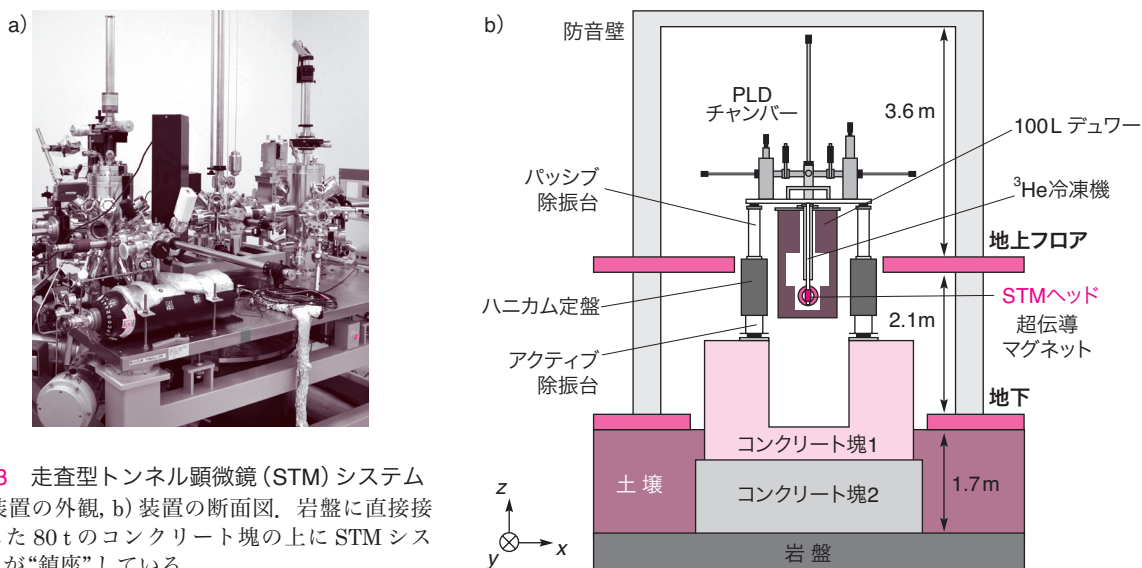


図3 走査型トンネル顕微鏡 (STM) システム
a) 装置の外観, b) 装置の断面図. 岩盤に直接接続した 80 t のコンクリート塊の上に STM システムが“鎮座”している.

その研究の概要を紹介したい。

装置開発における伊達政宗の恩恵

筆者らは、とにかく酸化物の原子を、はっきり、くつきりと見たいと常づね思っていた。そこで、6年前に筆者（一杉）が東京大学から東北大学へ異動する際に、世界トップレベルの高分解能で酸化物の原子観察を行うと決意し、装置の開発に取りかかった。この装置を実現できたことに対して、2人の人物の貢献なしには語れない。それは岩谷克也君（現理化学研究所）と伊達政宗である。

着任してから最初に行ったのが、当時ロンドン大学 (University College London) にいた岩谷克也君という、装置開発にめっぽう強い人材のスカウトであった^{*1}。彼とともに、大気による汚染のない環境において、薄膜作製と STM/STS 測定の方が可能な装置の開発に取り組んだ¹³⁾。成膜後に一度も大気中に取りださず、極低温・強磁場環境下で STM/STS 測定することが最大の特徴である。薄膜作製法としては、精緻な酸化物薄膜が作製可能なパルスレーザー堆積法 (PLD) を採用し、STM と PLD が超高真空中で接続された設計とした。PLD チャンバーでは反射高速電子線回折 (RHEED) による膜質評価も可能であり、STM の測定環境は ³He を利用した最低到達温度 0.4 K、超伝導ベクトルマグネットの導入により面直方向に最大 7 T、任意の方向に 1 T の強磁場印加ができる仕様とした。

*1 彼のように実験装置に強い人材が最近減ってきている気がする。これは、今の科学技術行政と研究者コミュニティの責任であると痛感する。短期的な成果のみで研究者を評価する風潮では、新しい実験装置の開発にじっくりと取り組むことが難しい。

くつきりと原子を観察し、精密な STM/STS 測定を行うには、像のブレを防ぐことが重要である。すなわち、床振動と空気振動(音)による影響をできるだけ排除することが重要であるため、熟慮を重ねてこの装置の設置環境を整備した。まず、歩行など日常の活動による外界からの振動伝達を遮断すべく(歩行による振動は意外と大きく、無視できない)、岩盤まで穴を掘ったあとに 80 t のコンクリートで固めた独立基礎を構築した。ここで伊達政宗にお世話になった。

東北大学の片平キャンパスは、伊達政宗が築いた青葉城(仙台城)下に位置している。伊達政宗は城の天然の堀として広瀬川を活用して青葉城を設計し、重臣の屋敷を川沿いに築いた。この屋敷跡こそが片平キャンパスであり、広瀬川が柔らかい土の層を流したため、片平キャンパス周辺では、地上レベルから数メートル程度できわめて硬い岩盤に到達する。そこで筆者らは、浅い位置にある強固な岩盤を活用するため数メートルの深さの穴を掘り、この岩盤上に STM の独立基礎を築いたのである。もし伊達政宗がこの青葉山の地を選ばず、別の場所に城を築いていたならば、浅い位置にある岩盤を有効活用することはできなかったかもしれない。

この独立基礎上にはアクティブ除振台を設置し、万全を期した。これは、ノイズキャンセリングホンのように、電気的に振動を減衰する仕掛けである。そして、そのアクティブ除振台上にパッシブ除振台を搭載して二段構えとした(図3)。空気振動(音)の影響については、STM 装置を防音室で囲み、廊下や隣室からの空気振動の伝達を極力低減している。この防音壁の性能をコンクリートに換算すると、なんと 10 m 分の厚みに相当する。このように地面振動が制御され、音が遮

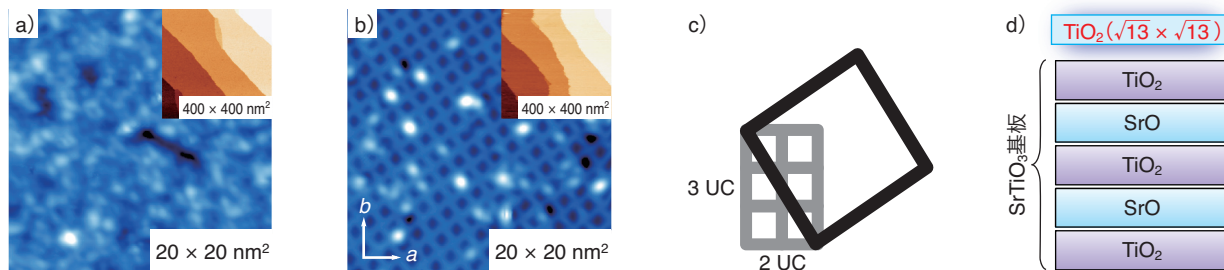


図4 SrTiO₃ (001) ステップ基板の観察

a) 通常の SrTiO₃ (001) 基板の STM 像。倍率を下げた右上の挿入図ではステップ構造が見られる。しかし、倍率を上げた像では原子が周期的に並んだ構造は見られない。b) SrTiO₃ (001) 再構成基板の STM 像。周期的なメッシュ構造が観察され、原子が秩序をもって並んでいることがわかる。この再構成後の周期性は $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})\text{-}R33.7^\circ$ と表される。c) 再構成後の新しい周期格子。d) TiO₂ 二重層モデル。

蔽された部屋は、日本でも指折りの「静かな部屋」だといえる。最高の分解能を実現するには、今や建物から準備することが不可欠なのである。行政による無駄な公共施設や建造物をひとつくりに“ハコモノ”と揶揄しがちではあるが、最先端の計測には“ハコ”の重要性はますます増しており、時には思い切った投資が必要だと感じている。ただ、これだけ振動対策をしても、2011年3月の大地震のときには……。

設置環境の整備に加えて、PLD 装置にはさまざまな工夫を施している。チャンバー内を構成する各部品において、機械振動を誘発しうるものを極力排除することや、部品点数の削減などを行った。詳しくは既報の解説⁷⁾や論文¹³⁾を参照していただきたい。

まずは SrTiO₃ (001) 基板から

さて、装置は開発できた。次なる課題はエピタキシャル成長の出発点として不可欠な単結晶基板表面の準備である。まず、多くの研究者が酸化物成長に用いている SrTiO₃ (001) ステップ基板について詳しく調べた。ステップ基板とは、大気中の原子間力顕微鏡 (AFM) において等間隔のステップが直線状に観察され、そのステップの高さが1格子分に相当することから、“atomically flat (原子レベルで平滑)”と呼ばれることもある基板表面である¹⁴⁾。このステップ基板を STM 観察したところ、たしかに AFM 同様のステップ構造は見られるものの (図 4 a の挿入図) 原子スケールでの周期性は観察できず、原子レベルで制御されたものとはとてもいえないことがわかった (図 4 a)^{15,16)}。すなわち、“atomically flat”と呼ばれている表面の実態は、原子が整然と周期的に並んでいるという描像からはほど遠いものだった。これを知ったときにはたいへんがっかりした。というのも、このような表面では、原子レベルで酸化物の物性を探ることができないからである。そこで気持ちを切り替え、真に原子が周期的に配列した表

面の準備を目指し、真空内での加熱処理過程を再考した。とくに、Ti 酸化物は真空加熱中に酸素が容易に欠損するため、酸素分圧をパラメータに加えて精査した。加熱条件を調整すると、成膜条件下でさえも周期的な原子配列をもつ表面を、再現性よく作製することに成功した (図 4 b)^{17,18)}。これは、 $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})\text{-}R33.7^\circ$ 構造という、過去にも報告のある再構成表面の一つであった¹⁹⁾。再構成とは、表面において固体内とは異なる原子配列になる現象を指し、 $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})\text{-}R33.7^\circ$ とは、オリジナルの結晶格子サイズ [1 ユニットセル (UC) 四方] に比べて、再構成後の単位格子が $\sqrt{13}$ 倍になったという意味である。つまり、表面上で縦が 2 UC、横が 3 UC 長さの直角三角形の斜辺である $\sqrt{13}$ UC を単位長さとした新しい周期格子が形成されたということである (図 4 c)。この表面の原子配列は、透過型電子顕微鏡と理論計算の研究により、SrTiO₃ 結晶の TiO₂ 層上にもう 1 層の TiO₂ 層が重なった TiO₂ 二重層モデルで説明されている (図 4 d)²⁰⁾。このモデルは、最表面が層状 TiO₂ で覆われており、なおかつその TiO₂ 層に周期的な穴が開いていると考えればよい。このように、原子配列が解明されている再構成表面が成膜環境下でも安定に存在できることを確認した点は、今後の薄膜成長への展開のうえで意義深いものである。これを土台にして実験を展開することができる。

酸化物薄膜成長過程の理解

この原子レベルの秩序をもつ再構成表面を用いて、PLD 法による SrTiO₃ のホモエピタキシャル成長過程について調べた。基板と同じ物質を成膜することをホモエピタキシャル成長と呼び、この初期成長過程を探るため、0.3 UC と 1.6 UC の膜厚の薄膜表面を STM 観察した^{*2)}。すると驚くべ

*2) 0.3 UC とは、1 UC の膜厚の SrTiO₃ が、表面全体の 30% を覆う程度の蒸着量という意味である。

きことに、基板表面のみならずアイランド（薄膜が1層堆積する前に形成される島状の構造）上においても $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ - $R33.7^\circ$ 構造を確認した。前述したようにこの構造が TiO_2 層であることを考えると、出発点となる基板表面に存在した余剰分の Ti が、薄膜表面へと浮かび上がる描像で説明できる。これはすなわち、基板/薄膜の界面においてはコヒーレントな成長（原子配列の周期性を保ちながらという意味）が起きていることを示している。おそらく、Sr や Ti、O 原子が飛来して付着したあとに、この基板表面にある余剰な Ti を含むアイランドを形成し、その後、 SrTiO_3 が構成されるときに余剰な Ti がはきだされてこのような構造が再構築されるであろうと考えている。このように原子スケールで酸化物薄膜の初期成長、および界面形成過程を可視化した報告ははじめてである^{18,21)}。

酸化物薄膜の成長過程を原子スケールで観察できるようになってきたので、次なる段階として、ペロブスカイト型 Mn 酸化物である $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) 薄膜のヘテロエピタキシャル成長の観察を試みた²²⁾。膜厚 150 UC 程度の比較的厚い薄膜においては、LCMO 表面には Mn と O 原子が周期的に並ぶ構造 [(1×1) 構造] であることがわかった (図 5 a)。しかし、膜厚を 50 UC 程度に薄くすると、薄膜表面の大部分は依然として (1×1) 構造が観察されるが、全体の 3% ほどの領域では先の SrTiO_3 のホモエピタキシャル成長の場合と同様に $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ - $R33.7^\circ$ 構造を確認した²²⁾。さらに膜厚を 10 UC と小さくすると、この構造の表面占有率が 18% とさらに広がった。既報の光電子分光などの表面元素分析と比較すると、基板由来の余剰 Ti 原子を LCMO 薄膜が内部に取り込むと、それに“押しだされた” Mn 原子が表面に析出し、元の基板に見られた TiO_2 層と同様な MnO_2 層が形成すると考えられる。類似の構造として、 LaAlO_3 の上に TiO_2 構造ができることも確認しており²³⁾、これらは二次元的なナノメッシュ (nanomesh) 構造であるともいえる (図 5 b)。グラフェンのような単原子二次元構造が脚光を浴びており、このような 1 原子層の厚みの二次元的酸化物も、将来新たな物性が開拓されるかもしれないと期待している。

ここでは、ペロブスカイト型遷移金属酸化物のエピタキシャル成長過程について、装置開発に始まり、基板準備、薄膜作製とその評価という一連の研究の流れを紹介した。筆者らがこだわった点は、「原子レベルでくつきりと観察する」ということである。高度な装置を複合化する際には、個別の事

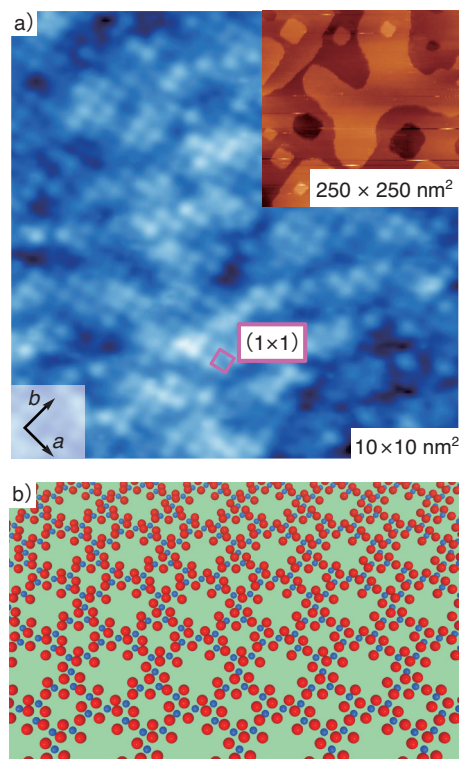


図 5 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜のヘテロエピタキシャル成長の観察
a) 膜厚 60 nm 程度の $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜の STM 像。右上の挿入図は低倍率の画像。□で表した立方晶ペロブスカイトと見なしたときの 1 UC サイズの輝点が周期的に並んでいる。b) この表面上で観察された、 $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ - $R33.7^\circ$ の原子配列。 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜上に、1 原子層の膜厚の Mn と O からなる二次元構造が存在することがわかっている。このようにさまざまなナノ構造が、酸化物薄膜上で多数発見されている。Mn を青色で、O を赤色で示す。

案ではとくに問題とならない材料選定や搬送機構などが大きな障害となることを痛感したが、性能を追求し、妥協を最小限に抑えることで独創的な装置開発に成功した^{*3)}。これにより、遷移金属酸化物の薄膜表面やそのエピタキシャル成長過程を原子スケールで直接観察することが可能となった。ここでは詳しく述べることができなかつたが、原子制御した SrTiO_3 基板を用いた LCMO 薄膜の観察によれば、成長初期段階では基板の影響のために理想的な組成比とは異なる状態で堆積されており、GaAs と同様にバッファ層の導入などの新たな技術の必要性が示唆されている。またこの複合装置を用いた新たな展開として、擬一次元ワイヤーなどの酸化物ナノ構造の作製や、そのトンネル分光による物性評価も可能であり、遷移金属酸化物における量子サイズ効果の直接観察

*3) 実験装置が進歩するということは、これまで「見たくなかったもの」も見えてくるということである。したがって試料の質の向上が必須である。さらに、試料側には、「実験装置に合った仕様」が要求され、試料づくり技術の向上がますます重要となっている。装置開発と試料づくりをセットで考えた研究戦略と投資が重要であることを痛感する。

も今後期待される。

冒頭で述べたように、酸化物はエネルギーやエレクトロニクスデバイスの最重要材料の一つである。「原子レベルの空間分解能で」というと、一見、重箱の隅を突っついているように見えるかもしれない。しかし、オセロでは隅を取れば勝敗をひっくり返せるように、この「原子レベルで」という隅を押さえると、これまで制御できなかった構造が実現し、思いがけない物性発現やデバイス効率の向上につながるであろう。強い電子相関効果や異方的な電子軌道をもつ d 電子を手なずけ、多元素のストイキオメトリ制御を行い、複雑な結晶構造をもつ固体物質を原子スケールで調べていくことは、「固体ナノ化学」分野の深化・体系化にほかならない。

謝辞：本研究では、岩谷克也、大澤健男、白木 将、長谷川哲也、橋詰富博、塚田 捷、濱田幾太郎、赤木和人各博士にたいへんお世話になりました。また、科研費、文科省 WPI プログラム、JST からの支援に感謝申し上げます。

参考文献

1) 日本化学会 編、『ペロブスカイト関連化合物——機能の宝庫』, 学会出版センター (1997). 2) 十倉好紀, 『〈岩波講座 物理の世界〉さまざまな

物質系 (1) 強相関電子と酸化物』, 岩波書店 (2002). 3) J.-P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Mächler, J. W. Seo, G. Van Tendeloo, *Nature*, **394**, 453 (1998). 4) A. Ohtomo, H. Y. Hwang, *ibid.*, **427**, 423 (2004). 5) H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, Y. Tokura, *Nature Mater.*, **11**, 103 (2012). 6) Z. Zhang, M. G. Lagally, *Science*, **276**, 377 (1997); Q.-K. Xue, T. Hashizume, T. Sakurai, *Prog. Surf. Sci.*, **56**, 1 (1997). 7) 橋詰富博, 一杉太郎, 『走査トンネル顕微鏡技術』, 岩波書店 (2011). 8) K. Koguchi, T. Matsumoto, T. Kawai, *Science*, **267**, 71 (1995). 9) J. X. Ma, D. T. Gillaspie, E. W. Plummer, J. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 237210 (2005); K. Fuchigami, Z. Gai, T. Z. Ward, L. F. Yin, P. C. Snijders, E. W. Plummer, J. Shen, *ibid.*, **102**, 066104 (2009). 10) T. Ohsawa, Y. Yamamoto, M. Sumiya, Y. Matsumoto, H. Koinuma, *Langmuir*, **20**, 3018 (2004). 11) S.-h. Phark, Y. J. Chang, T. W. Noh, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 161908 (2011). 12) M. Nantoh, T. Hasegawa, W. Yamaguchi, A. Takagi, M. Ogino, K. Kitazawa, M. Kawasaki, J. Gong, H. Koinuma, *J. Appl. Phys.*, **75**, 5227 (1994). 13) K. Iwaya, R. Shimizu, T. Hashizume, T. Hitosugi, *Rev. Sci. Instrum.*, **82**, 083702 (2011). 14) M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, H. Koinuma, *Science*, **266**, 1540 (1994). 15) 大澤健男, 岩谷克也, 清水亮太, 一杉太郎, 表面科学, **33**, 357 (2012). 16) 岩谷克也, 大澤健男, 清水亮太, 一杉太郎, 日本結晶学会誌, **53**, 353 (2011). 17) R. Shimizu, K. Iwaya, T. Ohsawa, S. Shiraki, T. Hasegawa, T. Hashizume, T. Hitosugi, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 263106 (2012). 18) R. Shimizu, K. Iwaya, T. Ohsawa, S. Shiraki, T. Hasegawa, T. Hashizume, T. Hitosugi, *ACS Nano*, **5**, 7967 (2011). 19) M. Naito, H. Sato, *Physica C*, **229**, 1 (1994). 20) D. M. Kienzle, A. E. Becerra-Toledo, L. D. Marks, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 176102 (2011). 21) T. Ohsawa, R. Shimizu, K. Iwaya, T. Hitosugi, *ACS Nano*, **8**, 2223 (2014). 22) R. Shimizu, T. Ohsawa, K. Iwaya, S. Shiraki, T. Hitosugi, *Cryst. Growth Des.*, **14**, 1555 (2014). 23) 一杉太郎, 清水亮太, 大澤健男, 岩谷克也, 応用物理, **82**, 141 (2013).