

研究課題別評価

1 研究課題名:

走査型相互作用分光顕微鏡の開発とナノ構造創製への応用

2 研究者氏名:新井 豊子

研究員:片野 元 (研究期間 H.15.4~H.15.10)

研究員:平出 雅人 (研究期間 H.17.4~H.18.3)

3 研究のねらい:

非接触原子間力顕微鏡(nc-AFM)は、試料が導電体でも絶縁体であっても、表面形状を原子スケールで描きだせる走査型プローブ顕微鏡である。本研究代表者はさきがけ研究以前に、原子スケールの分解能をもった超高真空nc-AFMを独自に開発し、探針-試料間に特定の電圧を印加して表面を走査すると、探針が試料表面の特定な原子上に来たときに強い引力がはたらくことを見いだした。この発見にヒントを得て、探針先端原子と試料表面原子の化学結合を印加電圧で評価、あるいは制御できるのではないかと着想した(この手法を「表面局在相互作用分光法」と名付け、特許申請した。)。さきがけ研究では、まず、化学結合に関わる準位を表面局在相互作用分光法により解析できることを実証する。これは、本手法により試料表面原子の同定が可能になり、さらに、印加電圧を制御して1原子-1原子の化学結合を制御し、原子・分子の操作・組み立てへと発展できることを意味する。そこで、本研究ではnc-AFMを基に、表面局在相互作用分光法の機能を併せ持つ走査型相互作用分光顕微鏡を開発し、個々の原子・分子を識別、化学結合を制御して、ナノ構造を創製する新しいボトムアップ型ナノテクノロジー基盤技術の創成を目指す。

4 研究成果:

本研究期間に、室温動作超高真空走査型相互作用分光顕微鏡が完成し、それを用いて表面局在相互作用分光スペクトル(電圧印加非接触原子間力分光スペクトル)^注の取得に成功した。さらなる高精度な解析、および、原子・分子の操作・組み立てを目指して、極低温超高真空環境で動作する走査型相互作用分光顕微鏡の開発を進めている。

注:本研究で開発する探針-試料間相互作用力による分光手法を「表面局在相互作用分光法」と研究開始時に命名した。しかし、多くの研究者と研究成果を討議した結果、本手法は非接触原子間力顕微鏡(nc-AFM)によるナノ力学的分光手法であることから「(電圧印加)非接触原子間力分光法(nc-AFS)」が適していると判断し、論文等では nc-AFS と表記している。よって、以下の成果でも nc-AFS と記す。

【電圧印加非接触原子間力分光法】

試料は n 型 Si(111)ウェハース片、探針にはピエゾ抵抗カンチレバー端の[001]方位 Si 探針を用いた。走査型相互作用分光顕微鏡で観察された Si(111)7x7 再構成表面の nc-AFM 像を図1に

示す。輝点の1つ1つがダングリングボンドをもつ Si 吸着原子に対応し、12 個の吸着原子からなる菱形の領域が 7×7 単位胞である。明るく描き出された6個の原子からなる正三角形状の半単位胞は下層に積層欠陥がある領域で、積層欠陥がない半単位胞に比べて電子がやや過剰な状態であることが知られている。この像に描きだされたコントラストの差異から、積層欠陥半単位胞内の Si 吸着原子が非積層欠陥層の半単位胞内の Si 吸着原子より化学活性が高いことが類推される。

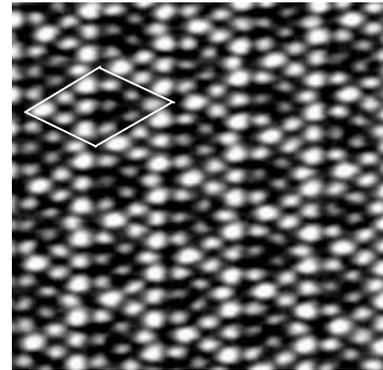


図1. Si(111) 7×7 再構成表面のnc-AFM像. 走査範囲: $12 \text{ nm} \times 12 \text{ nm}$. $\Delta f = -40 \text{ Hz}$ ($f_0 = 192 \text{ kHz}$). 試料印加電圧 $V_s = -0.6 \text{ V}$. 菱形に囲った領域が 7×7 単位胞.

次に、この表面上で探針と試料間距離を $1.5, 0.43, 0.33, 0.3 \text{ nm}$ と近づけつつポグラフィ像を観察しながら間欠的にZフィードバックをホールドし、探針-試料間印加電圧を掃引し、多数点で電圧印加 nc-AFS スペクトルを取得した(図2)。探針が試料面から 1.5 nm 以上離れているときは、相互作用引力は接触電位差に相当する印加電圧で極小値を取り、印加電圧の増大とともに二次関数的に強くなった。この変化は古典的静電気学で説明できる現象である。一方、探針-試料間距離を 0.43 nm に接近させると、すべての測定点で 0 V 近傍にやや幅広のピークが出現した。

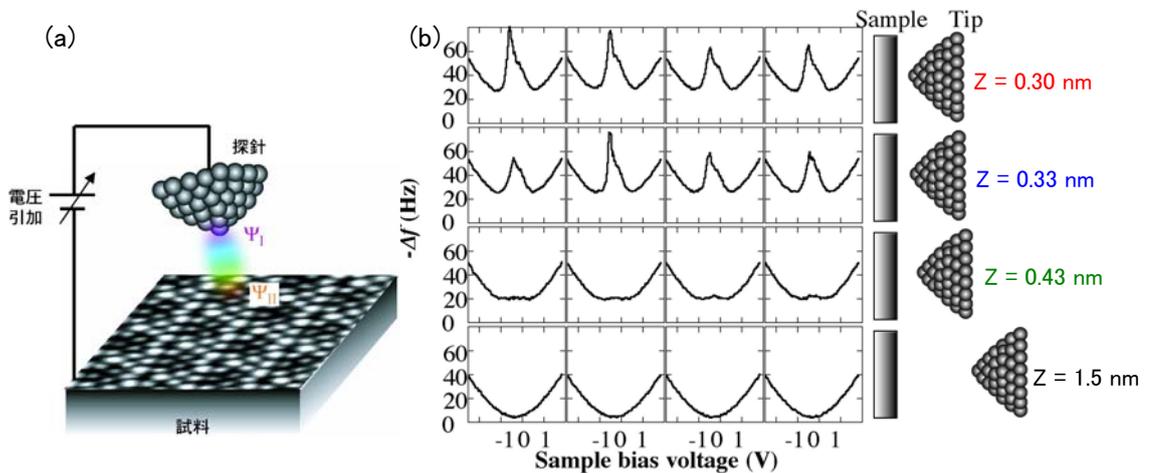


図2. (a) 電圧印加非接触原子間力分光法の概念図. (b) Si(111) 7×7 の電圧印加非接触原子間力分光スペクトル. 探針と試料間を $1.5, 0.43, 0.33, 0.3 \text{ nm}$ と近づけながら、試料表面上を走査しつつ 256 点でスペクトルを取得した. 縦軸は相互作用力によるカンチレバーの周波数シフト量であり、大きいほど引力が強いことを示す. それぞれの距離で走査開始後に取得した4点でのスペクトルのみを表示した.

さらに 0.33, 0.30nm と近づけると、特定の測定点で 0V 近傍のピークが非対称に鋭くなることを見いだした。図3に、Si(111)7x7 表面の Si 吸着原子上で得られたスペクトルの探針-試料間距離の依存性の一例を示す。これらのスペクトルを詳細に解析すると、鋭い非対称なピークは、一つの幅広のピーク(半値半幅:約 0.35eV)といくつかの鋭いピーク(半値半幅:約 0.1eV)に分解できること、また、鋭いピークは試料表面上の原子位置によって出現電位が変化することがわかった。例えば、Si 吸着原子上ではフェルミ準位より-0.4eV のエネルギー準位に、積層欠陥層を持つ半単位胞内の Si レスト原子上では-1.0eV のエネルギー準位にもピークが現れる。これらの値は、光電子分光・トンネル分光法で測定された値や、密度汎関数法によって求められた Si(111)7x7 表面のそれぞれの Si 原子の電子状態が持つエネルギー準位によく一致する。

検出された鋭いスペクトル・ピークは、特定の印加電圧下で表面 Si 原子と探針 Si 原子との間で発生した量子力学的共鳴結合状態を捉えたと考えられる。即ち、図4に示したように、印加電圧の変化によって静電エネルギーが変化し、探針と試料の双方のダングリングボンドの電子エネルギー準位がチューニングされるように一致したときに、両者の電子の量子力学的共鳴が極めて強くなり、化学結合が強く誘起されたと考えられる。すなわち、力学的手法による全く新しい分光手法「非接触原子間力分光法(nc-AFS)」を提案し、実証したことは本研究の最大の成果である。nc-AFS は力学的電子分光法であるため、従来、トンネル分光では、印加電圧 0V 近傍で電流がわずかにしか流れないため分析できないが、本手法ではそのような結合に重要な役割を果たしているフェルミ準位近傍の電子状態を分光できる。さらに、nc-AFS と同時に探針-試料間に流れる電流も検出でき、化学結合の形成とコンダクタンスの関係についても考察を進めている。

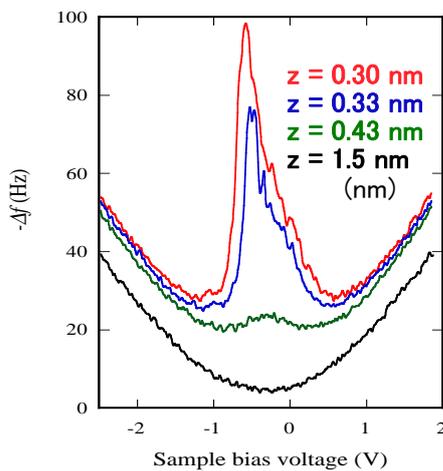


図3. Si(111)7x7 表面 Si 吸着原子上の電圧印加非接触原子間力分光スペクトル。zは探針-試料間距離。0V 近傍のピークに、量子力学的共鳴による相互作用の電圧依存性が現れている。

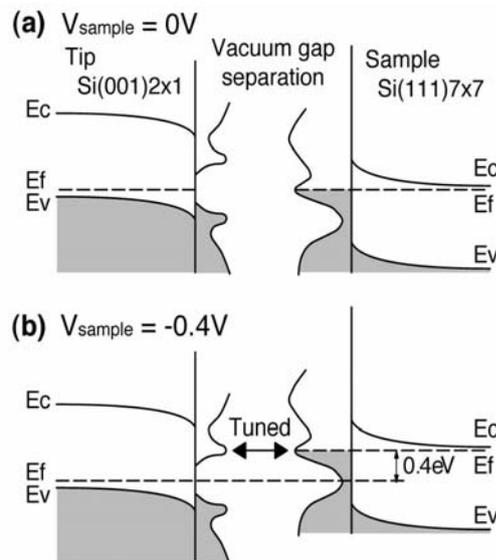


図4. 変化する印加電圧下で[001]方位の Si 探針と Si(111)7x7 表面が近接したときのエネルギー・ダイアグラム。Si 探針先端は Si(001)2x1 再構成構造と同じ表面電子状態であると仮定した。

【固体表面原子間の化学結合論への発展】

量子力学的な電子の共鳴現象と化学結合の関連は、Pauling らが確立した「化学結合論」で説明される。本研究により、2つの固体表面の原子に局在する表面準位をバイアス電圧を印加してチューニングし、化学結合を誘起できることが示された。さらに Si 以外の系でも印加電圧による表面準位のチューニングにより化学結合が誘起されるかを調べ、Pauling の「化学結合論」を拡張した「凝縮系の表面化学結合論」を構築できる可能性が生まれた。

5 自己評価:

研究申請当初「探針-試料間印加電圧を変化させて、探針先端原子の表面準位と試料表面準位を合わせれば、量子力学的にそれらの準位が共鳴して強い化学結合力が生じる」ことを予言し、この現象を利用した分光手法を提案した。本研究により、その予言を実験的に確認し、新しいナノ力学的分光手法の道を開くことに成功した。当初、本手法により化学結合を解析、制御、さらに発展させて原子・分子の操作・組み立て手法の開拓までを目標としていたが、極低温環境で駆動する装置の開発が遅れ、原子・分子の操作・組み立てには至らなかった。申請当初の提案が正しかったことから、テスト段階まできている極低温装置を用いて近い将来、当初目標が達成されるよう研究を推進する。

6 研究総括の見解:

ユニークな表面局在相互作用分光法を提案し、新しい分光法を目指して開拓的研究を進め、個々の原子間に特徴的な相互作用の観測に成功したことは高く評価できる。この実験により外部操作によって化学結合力を実際にコントロールする手法を実証した。この分光法がどれだけ発展性があるかは、今後種々の表面へ適用し、結果を蓄積することと、信頼できる理論による基礎付けで行われると考えられ、期待が持たれる。今後はこの新しい分光顕微鏡の有用性を示すとともに、他の分野の人達との議論などを通して、ナノ構造創製への筋道を明確にして行くことが期待される。

7 主な論文等:

原著論文: 7件、特許: 1件、受賞: 1件、招待講演: 6件

論文

1. T. Arai and M. Tomitori, “Electric conductance through chemical bonding states being formed between a Si tip and a Si(111)7x7 surface by bias-voltage noncontact atomic force spectroscopy”, Phys. Rev. B, in print.
2. M. Hirade, T. Arai and M. Tomitori, “Energy spectra of electrons backscattered from sample surfaces with hetero structures using field emission scanning tunneling microscopy”, Jpn. J.Appl. Phys. in print.
3. T. Arai and M. Tomitori, “A Si nano-pillar grown on a Si tip by AFM in UHV for a

high-quality scanning probe”, Appl. Phys. Lett. **86**, 073110 (2005).

4. T. Arai and M. Tomitori, “ Observation of Electronic States on Si(111)-7x7 through Short-Range Attractive Force with Noncontact Atomic Force Spectroscopy ”, Phys. Rev. Lett., **93**, 256101 (2004).
5. T. Arai, S. Gritschneider, L. Tröger and M. Reichling, “Carbon tips as sensitive detectors for nanoscale surface and sub-surface charge”, Nanotechnology, **15**, 1302-1306 (2004).

特許

1. 「走査型プローブ顕微鏡用探針の製造方法」新井豊子、富取正彦、出願人：科学技術振興事業団、公開番号：特許公開2004-279349、特許番号：第 3753701 号 (2005.12.22)

受賞

平成16年度 ナノプローブテクノロジー賞

授与機関：日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第167委員会

業績名：電圧印加非接触原子間力(顕微鏡)分光法の開発

招待講演

1. T. Arai, International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T 2006), 2006.7.30-8.4. (開催地：Basel, Switzerland) (招待受託、講演タイトル未定)
2. T. Arai and M. Tomitori, “Bias-Voltage Dependence of Chemical Bonding Force Detected by Noncontact Atomic Force Microscopy/Spectroscopy”, The 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy and Related Techniques (STM'05), 2005.7.3-8. (開催地：札幌)
3. T. Arai and M. Tomitori, “In-situ preparation of noncontact AFM tips for surface force spectroscopy”, the 8th Asia-Pacific Conference On Electron Microscopy, 2004.06.07-11. (開催地：金沢)