

## VIII-4 表面物性グループ

助教授 新井 豊子

講師 東山 和幸

大学院生 0名

学群生(卒論生) 3名

### 【1】非接触原子間力顕微鏡/分光法の開発と1分子ナノ計測への応用展開 (新井 豊子)

本研究では、非接触原子間力顕微鏡(nc-AFM)をベースに我々が開発した電圧印加非接触原子間力分光法(nc-AFS)を固体表面上に担持された単一分子系へ応用し、本手法の可能性を広げるとともに、固体表面と分子の結合状態および電子状態の知見を得、分子エレクトロニクスの基礎に貢献することを目的としている。本年は、極低温で動作する超高真空非接触原子間力顕微鏡の調整、分子試料調製装置および試料搬送装置を設計・試作しつつ、探針の調製・評価を行った。本研究の nc-AFS は原子スケールで鋭利な探針を試料原子に近づけて測定するので、その成否は探針先端の鋭さ、原子配列構造や電子状態あるいは元素組成などの探針の特性が握っている。このため探針の調製は本研究の重要なキイである。

#### (1) 電圧印加非接触原子間力顕微鏡/分光法(Bias nc-AFM/S)

Bias nc-AFM/S 法とは、非接触原子間力顕微鏡法(nc-AFM)を基礎として、走査型トンネル顕微鏡(STM)における CITS(current imaging tunneling spectroscopy)法と同様に、フィードバック制御を間欠的にホールドし、その間に試料電圧を掃引して AFM のカンチレバーの共振周波数シフト $\Delta f$ を記録する新しい力学的電子分光法である。一般的には、探針と試料間に電圧を印加する

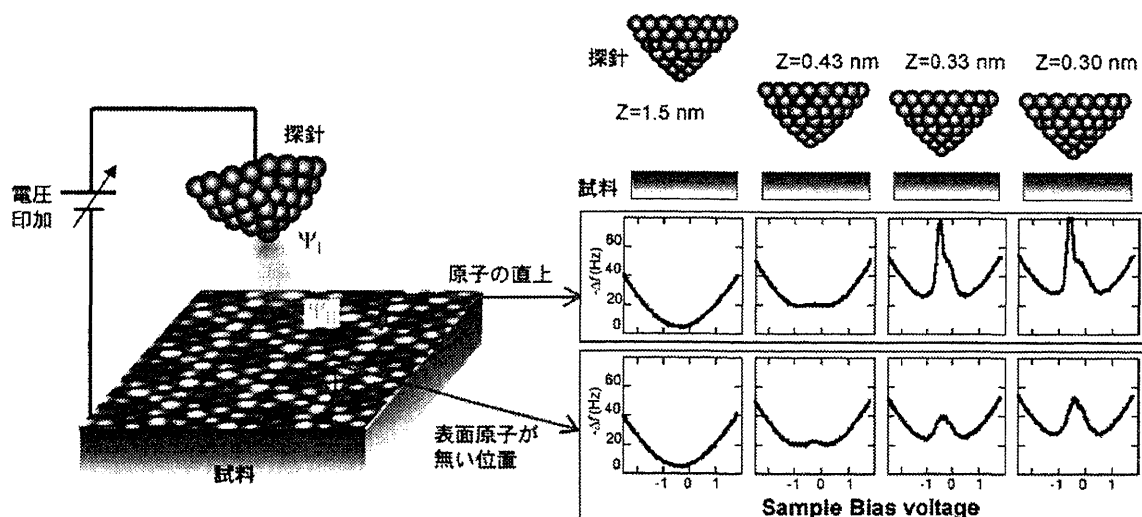


図 1. (a) 電圧印加非接触原子間力分光法概念図. (b) Si(111)7x7 の電圧印加非接触原子間力分光スペクトル. 探針と試料間を 1.5, 0.43, 0.33, 0.3nm と近づけながら、試料表面上を走査しつつ 256 点でスペクトルを取得した。縦軸は相互作用力によるカンチレバーの周波数シフト量であり、大きいほど引力が強いことを示す。それぞれの距離で走査開始後に取得した 2 点でのスペクトルのみを表示した。

と、静電的相互作用により $\Delta f$ は試料電圧に対して2次関数のように増減するが、極近傍では探針-表面間の化学結合状態に依存した特定の電圧で $\Delta f$ にピークが現れることを研究代表者は発見した(図1)。この発見は、印加電圧が、従来の静電的な相互作用の変化を与えるだけではなく、相対した2つの凝縮系固体がもつフェルミ準位の変化に伴う表面電子準位間の量子力学的共鳴相互作用を変化させられることを意味する。即ち、探針先端の原子がもつ結合性準位と試料原子の結合性準位が、印加電圧の変化によってもたらされる適当な静電的エネルギーシフト(探針と試料のフェルミ準位の相対的エネルギーシフト)によってほぼ一致したときに、共鳴的に強い結合が形成されることを意味する。

## (2) Ge/Si ハイブリッド探針の作成

ハイブリッドなナノ構造をもつ探針製作の一つとして、清浄 Si 探針先端に Ge を蒸着して特異なファセット構造をもつ Ge クラスタを成長させ、そのクラスタの頂点を探針として利用する。半導体薄膜成長の分野では良く知られていることであるが、Si 基板上に Ge を数モノレイヤー (ML) 堆積させると、その格子定数の違いから Ge クラスタが成長する (Stranski-Krastanov (SK) モード)。その基板温度、堆積量によってハットクラスタやドームクラスタが成長する(図3)。これらのクラスタは安定なファセット面で囲まれていて、その形状の再現性は良い。その頂点はナノスケールで鋭利である。また、基板加熱により周辺の Ge 原子が集まり同型のクラスタが成長することも知られている。すなわち、Si 探針上(探針の軸方位は[001]のことが多い)に Ge を堆積させ、先端に Ge クラスタを成長させれば、構造が安定な Ge クラスタ探針が形成されることが期待できる。また、測定中に探針が試料と接触してその形状を変化させても、探針を加熱することにより探針先端の Ge クラスタの形状を再生で

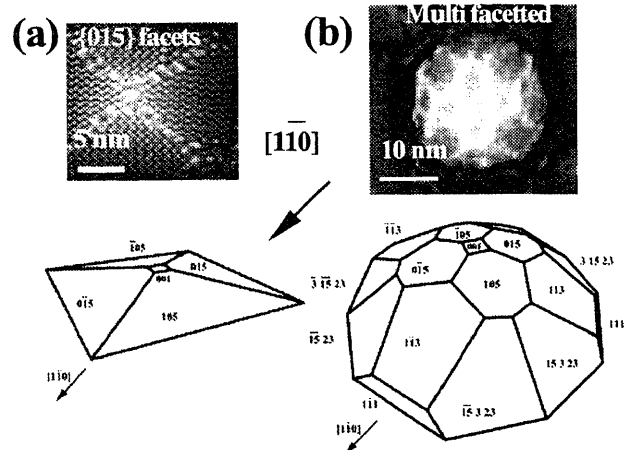


図2. Si(001)基板上に成長した Ge クラスタの STM 像. 基板温度 500 °C で Ge を 6.5 ML 堆積. (a) ハットクラスタ. {015}ファセット面で囲まれている. (b) 小さなハットクラスタに囲まれるように成長した大きなドームクラスタ.

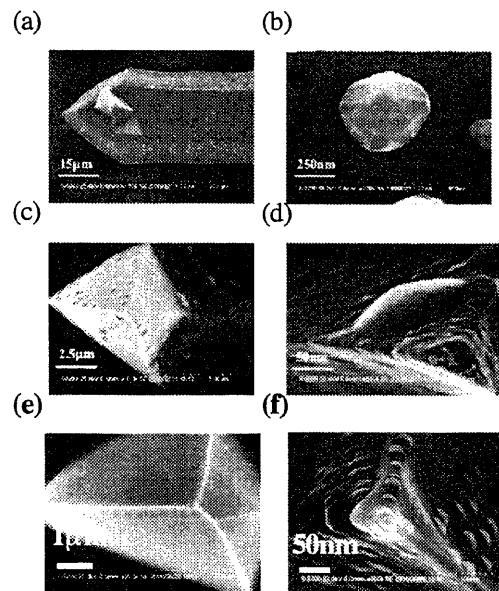


図3. Ge 蒸着した Si カンチレバー・探針の高分解能 SEM 像. (c)(d)先端が摩滅した Si 探針上での成長. (e)(f)未使用 Si 先端上への単独 Ge クラスタの成長.

きる可能性がある。

そこで、加熱および Ar イオンスパッターによって清浄化した Si カンチレバーを超高真空中で 500°C に加熱しながら Ge を数 ML 蒸着した。図 3 に Ge 被覆 Si 探針の SEM 像を示す。(a) カンチレバー全体に Ge が成長した様子、(b) はカンチレバー上の Ge クラスターの拡大像で、ファセットで囲まれた Ge ドームクラスターが成長していることがわかる。図 3 (c),(d) (例 1) は、一度使用して先端が平滑になった Si 探針に Ge を蒸着したもので、平坦な Si(001) 面に Ge クラスターが成長している。図 3 (e),(f) (例 2) は未使用探針に Ge を蒸着したもので、まさしく先端部にクラスター成長している。Si 探針の先端は微小な(001)面であるため on top に Ge がクラスター成長したと考えられる。例 2 の探針を大気中 AFM で用いたところ、未処理の Si 探針に比べて像の解像度が改善した。また、Ge クラスター探針を摩滅させた後、超高真空中で 500°C に加熱すると再び先端にクラスターが成長した。Ge クラスター探針は安定なファセット面で囲まれているため非常に安定な構造であり、加熱により再生能力があり、何度でも同じ電子状態の探針を作れることが示唆された。

### (3) 半導体ナノコンタクトのコンダクタンスの量子化

Si ナノピラー探針 ([001] 方位 B ドープ p-Si 探針と 600°C の n-Si(111) 表面間で形成) を成長中にコンダクタンス-印加電圧特性を計測した。I-V 曲線は pn 接合ダイオード特性を示したが、接触面積が小さくなると徐々にコンダクタンスが小さくなり、非常に小さな接触ではコンダクタンスの量子化が観察された (図 4)。これは、Si の微小接触領域に不連続な電子準位が存在し、印加電圧を上げていくと、その準位を超したときに電流に寄与する電子がステップ的に増加していくとためであると予想している。離散的準位をもつ分子を介在したときのも同様の振る舞いが観測されると期待される。

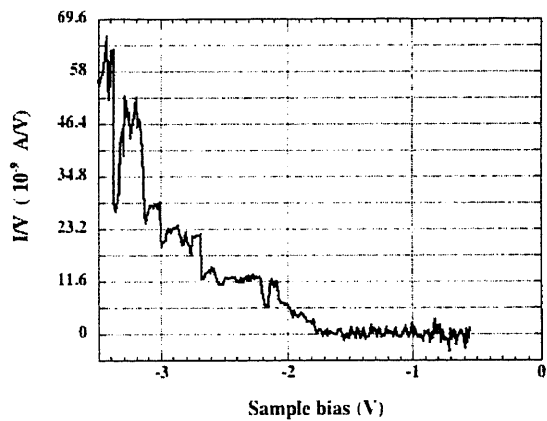


図 4. Si ナノピラー成長中のコンダクタンス-印加電圧特性.

## 【2】 Bolt-on 型電界放射顕微鏡の設計 (東山和幸)

走査トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡などの局所探針走査型の顕微鏡は表面科学の基礎研究やアトムテクノロジーに欠くことができない装置である。特に走査トンネル顕微鏡は発明から20年以上経ち、その高い空間分解能が広く認知された反面、いくつかの問題点も明らかになってきた。そのなかで特に重要と思われるのが金属探針の物性、すなわち原子構造と電子状態の解明である。

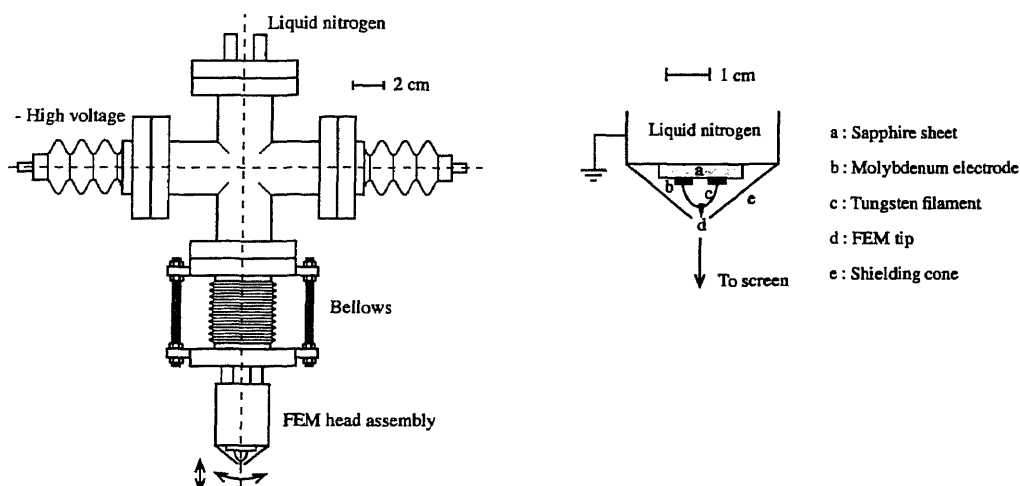
走査トンネル顕微鏡発明の初期から指摘されてきたことであるが、原子像を結像中なんらかの原因で突然分解能が失われたり、あるいは逆に全く偶然に原子分解能が得られることが頻繁に起こる。これは探針の物性が表面との相互作用のためにダイナミカルに変化するためだと考えられる [1]。探針先端の物性評価の観点では電界放射顕微鏡は最良の方法の一つである。電界イオン顕微鏡と異なり、原理的に0Kから融点までの広い温度領域で25Å程度の空間分解能が比較的容易に得られる。本グループでは小型で既存設備と複合化が容易なbolt-on型電界放射顕微鏡の製作を計画している。図にその設計の概略を示す。

電界放射顕微鏡は基本的に金属探針とスクリーンから構成されている(図にスクリーンは描かれていない)。超高真空中で探針を清浄化したのち、負の高電圧を印加してフェルミ準位付近の電子を電界放出させてスクリーンに結像する。曲率半径 $r$ の探針に電圧 $V$ を与えると電界 $F=V/kr$ ( $k$ は探針の形状で決まり、5程度の値をとる)が生じる。電界研磨で作った探針の曲率半径は $1\mu\text{m}$ 程度、典型的な放射電界は4GV/mであるから、20KV程度の電圧で観察可能である。

超高真空中で清浄化した探針の先端は異なる指数をもつファセットから構成されているのが普通である。これらのファセットは固有の仕事関数をもつ。電界放射電流密度は仕事関数の $3/2$ 乗で指数関数的に変化するため、電界放射パターンにはファセットの幾何学的形状が強く反映される。また、仕事関数を変化させる原子や分子の吸着にも極めて敏感である。

図に示すように、顕微鏡本体は汎用の70φCFフランジのクロスとベローズでできている。探針の上下移動とチルトはベローズで行う。これを114φの窓のついたT字管に接続する。実際に動作させるには探針付近で発生する強烈な電磁輻射を低減する必要がある。電極とシールドの表面にグラファイトをコーティングする必要があるかもしれない。スクリーンも直視するタイプではなく、鏡で反射して窓から観察するのが安全であろう。

[1] T. Sakurai, T. Hashizume, and Y. Hasegawa, in "Ordering at Surfaces and Interfaces", ed. by A. Yoshimori, T. Shinjo, and H. Watanabe (Springer, Berlin, 1992) p.227.



### 〈卒業論文〉

上村和也：走査型プローブ顕微鏡用探針の作製方法の開拓と評価

串田修学：水晶振動子の力センサーへの応用と AFM の開発

高橋弘樹：大気中 AFM の高分解能化への試み

### 〈論文〉

1. Z.A. Ansari, T. Arai, M. Tomitori, "Atomic force microscope Si tip with Ge clusters with the capability of remoulding by heating", *Nanotechnology* **18**, 084020 (2007).
2. Z.A. Ansari, M. Tomitori, T. Arai, "Evidence of temperature dependence of initial adsorption sites of Ge atoms on Si(111)-7x7", *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 171902-1-171902-3 (2006).
3. 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.* **45** (3B) , 2278-2282 (2006).

### 〈著書〉

1. 新井豊子 (分担執筆) 「ナノテクのための工学入門」 (日本表面科学会編集) Chapter1 機械工学 pp. 7-21 (共立出版、2007)

### 〈招待講演〉

1. T.Arai, M.Tomitori, "Electric Conductance between a Si Tip and a Si(111)7x7 Surface in Proximity Analyzed by Bias-voltage Noncontact Atomic Force Spectroscopy", 11th International Ceramics Congress (CIMTEC2006), 2006.6.6 (開催地：Sicily, イタリア)
2. T. Arai, "Nanoscale force interaction and conductance measurements using bias-voltage noncontact atomic force microscopy/spectroscopy", International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T 2006) , 2006.7.30-8.4. (開催地：Basel, スイス)
3. 新井豊子 「電圧印加非接触原子間力顕微鏡/分光法による量子力学的共鳴相互作用の測定」第26回表面科学講演大会、2006.11.8 (開催地：大阪)
4. 新井豊子 「電圧印加非接触原子間力分光法による2物体間結合力の共鳴的増大」日本物理学会2007年春季大会、2007.3.18 (開催地：鹿児島)