

Title	AFM探針活性度の原子操作に及ぼす影響
Author(s)	杉本 , 宜昭
Citation	大阪大学低温センターだより. 2013, 160, p. 10-14
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/25915
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

AFM探針活性度の原子操作に及ぼす影響

工学研究科 杉本 宜昭 (内線7762)

E-mail: sugimoto@afm.eei.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

半導体微細加工技術が物理的限界に到達しつつある現在、新奇な機能を持つナノデバイスを創製することは、次世代のナノ工学の発展に必要不可欠である。このような転換期において、微細組立技術、つまり大きなものから加工するかわりに、個々の原子や分子からナノデバイスを組み立てる技術が、期待されている。1-10 nmスケールのナノ構造は、量子サイズ効果等によって、興味深い電子状態や物性を示す。特に固体表面上に形成されたナノ構造体は、その新奇な機能を活かしたデバイスや触媒などへの応用が期待でき、またその物性を評価しやすい等の点で魅力的な系である。それらナノ構造体を試作・設計できる究極的な方法として、走査型プローブ顕微鏡を用いて表面の個々の原子や分子の種類を識別しつつ、操作して、多元素からなる人工的なナノ構造体を組み立てる方法がある。

我々は、多機能な非接触原子間力顕微鏡 (Non-contact Atomic Force Microscopy: NC-AFM) を用いることによって、ナノ構造体の創製技術を開発している。NC-AFMは、絶縁体表面も原子レベルで観察できる顕微鏡として、走査型トンネル顕微鏡 (STM) に続く第二世代の走査型プローブ顕微鏡として発展してきた^[1]。NC-AFMでは、共振周波数で振動させたCantileverを試料表面に接近させ、探針 - 試料間の相互作用力による共振周波数の変化 (周波数シフト: Δf) を測定する。最近では、NC-AFMの開発面での難しさが克服され、NC-AFMの特色を活かした様々な研究が報告されるようになった。その中でも我々は、NC-AFMを用いた原子操作の研究を行い、室温環境下におけるSn/Ge(111)(2×8)表面でのSn原子とGe原子の交換による原子操作・組立に成功した^[2]。しかし、NC-AFMを用いた力学的原子操作のメカニズムについては、ほとんど解明されておらず、そのため、ナノ構造体を室温でより効率的に作製することは挑戦的な課題として残されている。

我々は、個々の原子を操作し、原子数個からなるナノ構造体を組み立て、それを評価する基盤技術を確認することを目的としている。ここでは、精度よく原子操作を行うために必要な知見として、原子操作と探針先端の活性度との関わりについて述べる。

2. 実験方法

室温環境下においてS(111)(7×7)表面のSi原子の水平原子操作を行い、Force spectroscopyに

よって探針先端の原子と操作されるSi原子との間に働く相互作用力を精密に測定し、探針先端の活性度を評価した。Si(111)(7×7)表面はNC-AFMが真の原子分解能を持つことを示す際に使われた表面でもある。したがって、NC-AFMによるこの表面の画像化機構については、Force spectroscopy^[3]や第一原理計算^[4]によってよく調べられている。今では、その画像化機構はSi原子と探針のSi原子との間に働く短距離の共有結合力に起因することが分かっている。NC-AFMの水平原子操作のメカニズムでは、STMでは加味する必要がある電場や電流について無視できるので、この力がSi原子の水平原子操作のメカニズムと考えられる。

Si(111)(7×7)表面は、大きな単位胞を持っている複雑な構造で長い間その構造モデルが議論されてきた表面である。今では、Dimer Adatom Stacking fault (DAS)モデルが真の構造モデルであると広く受け入れられている^[5]。Si(111)(7×7)の完全表面では、表面に室温で安定に留まれるサイトがないのでSi原子を水平方向に動かすことは困難である。過去の極低温STMを用いた実験では、トンネル電流を用いることで、Si(111)(7×7)の完全表面でSi原子をMeta stableなサイトへ水平方向に動かす実験が行われたが^[6]、そのMeta stableサイトは室温で長時間留まっていられるほど安定なサイトではない。そこで、Si原子の空孔(Vacancy)をSi原子を水平原子操作するための空きスペースに利用することを考えた。Fig. 1(a)に1つのCenter adatomが欠損したSi(111)(7×7)再構成表面の模式図を示す。図中にCorner adatomサイト(Coサイト)、Center adatomサイト(Ceサイト)、準安定吸着サイト(Mサイト)が示されている。Vacancyが存在すれ

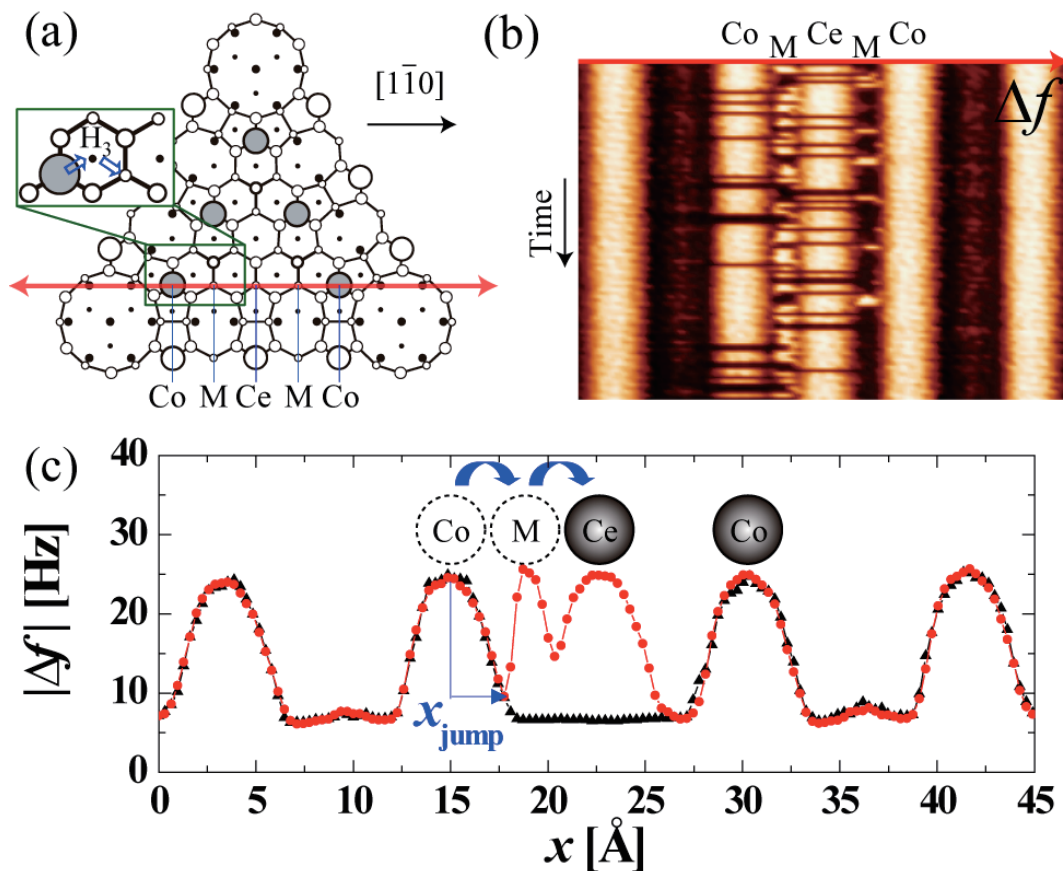


Fig.1 (a) Si(111)(7×7)表面のモデル図 原子操作のためのスキャンラインを矢印で示している。(b) ラインスキャンによる原子操作時のNC-AFM像 (c) ラインプロファイル

ば、それと隣接するSi原子をVacancyの方向へスライドさせるようにして操作できる。理論計算により拡散バリアは1.1 eV程度であると見積もられており、この表面でのVacancyが室温で拡散しないことを示しており、原子操作の実験に適している。

Si(111)(7×7)表面は、十分ガス出しした後、1200 Kでフラッシングし900 Kから800 Kまで10分、800 Kから600 Kまで10分かけて温度を下げ作製した。この方法により、非常に数は少ないもののSi原子のVacancyが観測された。Vacancy以外にも不明な吸着分子がついたためにSi原子が画像化されない欠陥も存在する。しかし、垂直原子操作により表面にVacancyを導入することも可能であり、また、Vacancyが存在する場合、Si原子を準安定吸着サイトへ移動させることができることから、真のVacancyとそれ以外とを区別することが可能である。

NC-AFMは探針先端の原子と試料表面の単原子との間に働く相互作用力が定量的に測定できるという有用な面を持っているので、これにより探針先端の活性度を評価した^[3]。その測定法はForce spectroscopy法と呼ばれ、 Δf を探針-料間距離の関数として測定し Δf - z カーブを取得し、それを数値計算により探針-試料間の相互作用力に変換する方法である。Force spectroscopyでは、ある特定の原子の真上に探針を正確に近づけなければならないため、熱ドリフトが大きい室温環境下で信頼性の高いForce spectroscopyを行うことは困難とされていた。そこで、我々はAtom tracking法をNC-AFMへ導入することによって熱ドリフトの完全な補償と0.2 Åppという高精度な原子直上への位置決めを実現し^[7]、室温環境下でさえも高精度なForce spectroscopy測定を行った。

3. 結果と考察

Fig.1(a)で示された矢印に沿って、繰り返しスキャンし原子操作した結果をFig.1(b)に示す。このNC-AFMの画像では、原子移動による特徴が現れている。室温における原子移動の過程が確率的であるため、異なる原子移動の仕方に対応して、いくつかのタイプのラインプロファイルが得られた。Fig.1(c)にそのうち2つのラインプロファイルを示す。それらは、原子操作前の原子の配置は同一である。三角で示されたラインプロファイルでは、原子操作は起こらずVacancyはCeサイトに留まったままである。一方、丸で示されたラインプロファイルは、原子移動の特徴を示している。つまり、左のCoサイト上のSi原子を探針がスキャンしている際に、そのSi原子がMサイトに移動した。この原子の移動に伴い、 Δf にとびが生じている($x=17.8$ Å)。そして、続けてSi原子がMサイトからCeサイトへ移動している($x=20.4$ Å)。結果として、Vacancyは左のCoサイトへ移動している。

以上のように、Si原子の移動は全て探針に近づく方向へ起こっている。このことは、探針との引力によってSi原子が水平原子操作されたと解釈することができる。これは、STMを用いた水平原子操作で報告されたPulling modeに対応する^[8]。ただし、Si原子は下地の3つのSi原子と共有結合しているので、Si原子は下地との結合を切ってはつなぐという化学結合の再編成を行いながら操作されていることが分かる。

原子移動の確率に対応するラインプロファイルを詳しく解析することによって求めた。ある原子移動の確率は、原子移動が起こったラインプロファイル数をその原子移動が起こりうる総ラインプロ

ロファイル数で割ったものと定義した。様々な探針 - 試料間距離で取得された3000以上のラインプロファイルを解析することにより、原子移動の確率の距離依存性をプロットした。Fig.2 (a) には、3つの異なる原子移動過程について、確率を探針 - 試料間距離の関数としてプロットしている。同一探針を用いたForce spectroscopyによって得た単距離の化学結合力とポテンシャルもFig.2 (a) に示す。探針 - 試料間距離の原点は、Force spectroscopyの実験において化学結合力が最大引力値をとる点を $z=0$ と定義した。探針 - 試料間距離が近づくにつれて確率が0%から100%まで増大し、その増大は化学結合力の最大引力をとる距離付近で起こっていることが分かる。

このプロットから原子移動の確率が原子の吸着サイトに依存することも分かる。つまり、CeサイトからMサイトに移動する確率の方が、Coサイトに移動する確率よりも大きい。これは、その両方でSi原子が越えるべきエネルギー障壁が

異なっていることに起因すると考えられる。また、同一の原子移動にも関わらず原子操作時の探針のスキャン方向によって、確率が変わっていることも分かる。これは、探針の異方性がSi原子を動かすための力に影響を与えているためである。

原子操作の探針への依存性を調べるために、15の異なる探針を用いて、原子操作とForce spectroscopyの実験を繰り返し行った。すると、最大引力のあたりで原子操作を行うことができる探針と、最大引力よりも探針が近づいても原子操作が起こらない2つのタイプの探針があることが判明した。原子操作が起こらないタイプのデータをFig.2 (b) に示す。重要なことに、その原子操作が行えるか否かと、化学結合力の最大引力値との間に相関があることが分かった。Fig.2 (c) のヒストグラムに示すように、最大引力が大きい探針のグループでは、Si原子を移動させることができるが、引力が小さいグループでは原子操作を行うことができなかった。この2つのタイプは、探針

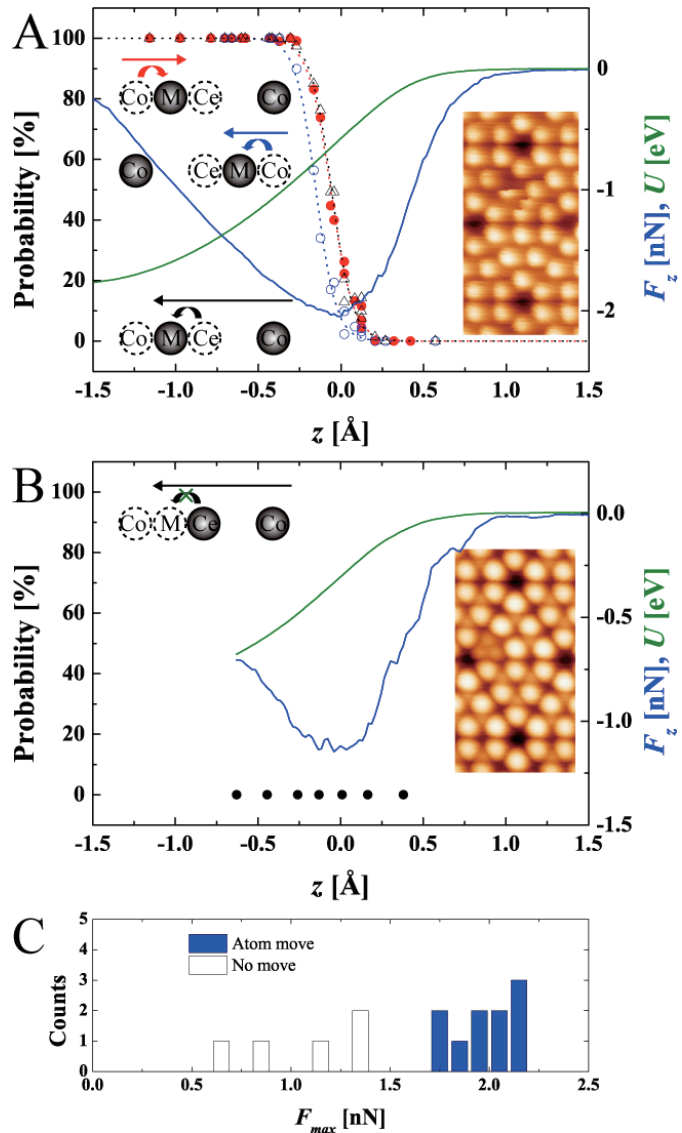


Fig.2 原子操作の確率の距離依存性のプロットと化学結合力のカーブ (a) 活性度が高い探針 (b) 活性度が低い探針、(c) 原子操作と探針の活性度との相関を表すヒストグラム

を表面に接触させて先端を変化させることでスイッチすることができことから、2つのグループは探針先端のミクロな構造に起因するということが分かる。以上の結果は、表面の原子を力学的に動かすためには、探針先端がより活性である必要があることを示しており、今後、探針先端の修飾も含めた制御が効率的な原子操作に有効であることを示唆している。

4 . まとめ

本稿では、NC-AFMを用いた水平原子操作のメカニズムについて考えるために、Si(111)(7×7)表面のSi原子の水平原子操作と探針先端の活性度との関わりに関する研究について述べた。室温環境下で、Si原子を水平原子操作するために、表面にあるVacancyを利用した。また、原子操作中のNC-AFM像のラインプロファイルを解析することによって、Si原子は必ず準安定吸着サイトを経由して操作されることと、探針との引力によって操作されることが分かった。さらに、Force spectroscopyの結果により、活性度が高い探針によってのみ原子操作を行うことができるという新しい知見を得た。将来、これらの基盤技術をさらに発展すれば、理論計算に基づいたナノ構造の設計を行い、試作と評価によって、機能を持つナノ材料、新分子の開発等、実用に向けた研究につながっていくと期待できる。

参考文献

- [1] S. Morita, R. Wiesendanger and E. Meyer (Eds.) Noncontact Atomic Force Microscopy. (Springer, Berlin Heidelberg.), 2002.
- [2] Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama, N. Oyabu, O. Custance and S. Morita, Nature materials 4 (2005) 156.
- [3] M.A. Lantz, H.J. Hug, R. Hoffmann, P.J.A. van Schendel, P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff and H.-J. Guntherodt, Science 291 (2001) 2580.
- [4] R. Perez, M.C. Payne, I. Stich and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 678.
- [5] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi, Surf. Sci. 164 (1985) 367.
- [6] B.C. Stipe, M.A. Rezaei and W. Ho, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 4397.
- [7] M. Abe, Y. Sugimoto, O. Custance and S. Morita, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 173503.
- [8] L. Bartels, G. Meyer and K.-H. Rieder, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 697.