

表面機能元素の直接観察

阿部 真之^{1)*,**} 杉本 宜昭^{2)*} 森田 清三^{3)*}

* 大阪大学工学研究科 1)准教授 2)特任講師 3)教授(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

** 科学技術振興機構

Real-space Observation of Functional Species Using Scanning Probe microscopy; Masayuki Abe, Yoshiaki Sugimoto and Seizo Morita (Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: FM-AFM, STM, Si, Ge, iron silicide, scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy

2009年1月19日受理

1. はじめに

試料表面を原子レベルで評価することは、機能元素の特性を捉えるうえで有用であると考えられる。そのための手法の一つとして、先鋭な針(探針)を用いる走査型プローブ(Scanning Probe Microscopy; SPM)が上げられる。SPMのなかで原子レベルの観察が可能であるものは、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy; STM)や周波数変調方式原子間力顕微鏡(Frequency Modulation Atomic Force Microscopy, FM-AFM)である。STMやFM-AFMは、機能元素を直接観察できるツールとして期待できる。

FM-AFMは先鋭な探針と試料表面との間に働く力をカンチレバー(板ばね)の変位から測定し、探針を表面に沿って走査することで表面の形状を測定する装置である⁽¹⁾。電流を検出して画像化を行うSTMのように、導電性材料でのみ利用できるという制約がなく、絶縁体の表面構造も観察できる特徴をもつ。FM-AFMと他のAFMの測定モードとの異なる点は、原子を観察できるという点にある。我々のグループでは、これまでFM-AFMの開発を行い、超高真空($<1 \times 10^{-8}$ Pa)中において試料の表面原子の超高分解能観察⁽²⁾だけでなく、元素識別⁽³⁾や原子操作⁽⁴⁾⁽⁵⁾に関する研究を行ってきた。また、液中におけるFM-AFM測定で原子分解能を得られたという報告もあり⁽⁶⁾、表面科学だけでなくナノバイオテクノロジーの分野でもFM-AFMが利用されつつある。本稿では、FM-AFMの原理を説明し、我々の最近の成果を紹介する。

2. FM-AFMの測定原理と装置構成

FM-AFMでは、カンチレバーを機械的共振周波数で振動させ、探針と試料表面との間に働く相互作用力によって生じる共振周波数の変化(周波数シフト, Δf)を検出することで、試料表面を測定する(図1)。カンチレバーのQ値が高いほど、共振ピークが鋭くなるので、粘性の少ない真空中では

感度が向上し、高分解能測定が期待できる。さらに、探針先端を試料に非接触の状態での測定することから探針先端の破壊を防ぐことができるという利点を有している。AFM探針が試料近傍にある場合に働く力は、数Åの範囲で働く短距離相互作用力に加え、10～数100Åの長距離で働くファン・デル・ワールス力や静電気力などの距離相互作用力が存在する。FM-AFMの原子分解能測定の画像化に寄与するのは、主に短距離相互作用力である共有結合力やイオン結合力などであると考えられ、支配的な力は探針先端と試料表面の原子種によって異なる。例えば、Si表面をSi探針で観察した場合は共有結合力によって画像化され、イオン結晶表面を画像化する場合は、試料表面の原子がAFM探針先端について、(短距離で働く)静電的な力で画像化されると考えられている。したがって、イオン結晶の表面では、AFM先端の原子が正イオンか負イオンかで画像コントラストが変化することが示されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

FM-AFMの装置構成を図2に示す。加振回路はカンチレバーを一定の振幅で振動させるために用いられる。AFM探針先端と試料の相互作用力によって生じた Δf は周波数復調器で検波され、 Δf が一定となるようにフィードバックを働かせながら試料(もしくは探針)を走査することで、表面形状

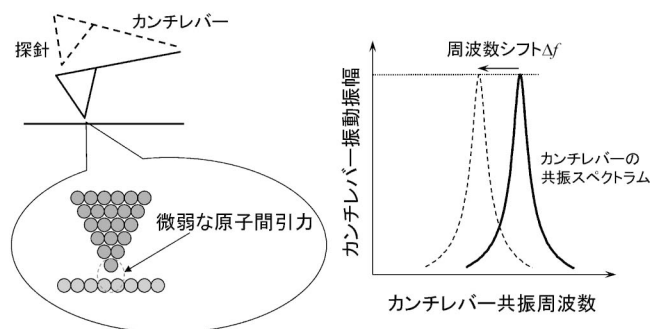


図1 周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)の動作原理を説明する図。原子間力が探針に働くとカンチレバーの共振周波数が変化する。この変化(周波数シフト Δf)を捉えて試料表面原子を画像化する。

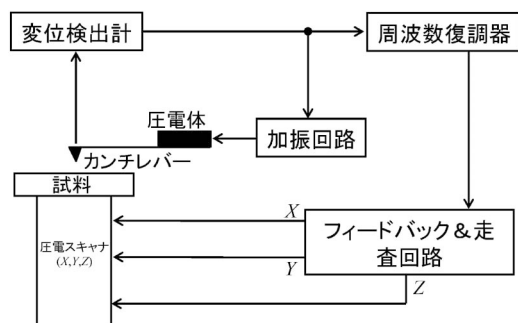


図2 FM-AFMの装置構成.

(凹凸)の画像を得る. 試料表面の原子1つ1つを画像化するという事を考えると, 原子レベルで探針先端の状態が重要となってくる. 我々のFM-AFMは超高真空中で動作し, 清浄表面の原子分解能観察を行っているが, 探針表面は酸化膜や汚染物によって覆われているため, これらを除去する必要がある. 我々は市販の導電性Si製探針(もしくは金属がコートされたSi製探針)を真空中でArイオンスパッタし, *in-situ*でFM-AFM観察を行っている.

3. FM-AFMの空間分解能

図3(a)および(b)は, Si(111)-(7×7)清浄表面にSn原子を蒸着し約600℃でアニールした後の表面(以下, Sn/Si(111)表面)をFM-AFMで画像化を行った結果である⁽⁹⁾. 画像取得後のフィルタ処理は行っていない. Sn/Si(111)表面は($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)に再構成するが, Snの蒸着量が1/3分子層(ML)のときは, 最表面原子(アドアトム)のほぼ一面がSn原子で覆われ一部がSi原子であるpure phaseが現れ(図3(a)), 蒸着量が1/6 MLの時はSn原子とSi原子の数がほぼ等しくそれぞれが鎖状につながっているように見えるmosaic phaseが現れる(同(b)). 蒸着量を増やすことで凹凸の高い(画像中で明るい)原子が増えることから, それぞれの画像で明るい輝点がSn原子, 暗い輝点がSi原子であることがわかる.

我々が開発したFM-AFMの空間分解能をpure phaseの画像から調べた. pure phaseでは, Snアドアトム原子の表面構造が3回対象であり, 下地の原子との配置の関係がすべて同じである. したがって, Snアドアトム原子の高さが同じであるといえる. そこで, このFM-AFM像において, Snアドアトムそれぞれの原子の高さをすべて測定し, その値をヒストグラム化しそのばらつき(標準偏差)を求めた(図3(c)). 標準偏差は2 pmであることがわかり, 非常に高い空間分解能でFM-AFM測定を行っていることがわかる. このような高い分解能の装置を実現することで, 物質表面の原子の高さが局所的に違うことが明確に測定できるようになった. mosaic phaseのAFM像(図3(b))を詳細に調べると, Si原子の高さが隣接するSn原子の個数によって異なることがわかった. 例えば, 図3(d)はmosaic phase画像のライン

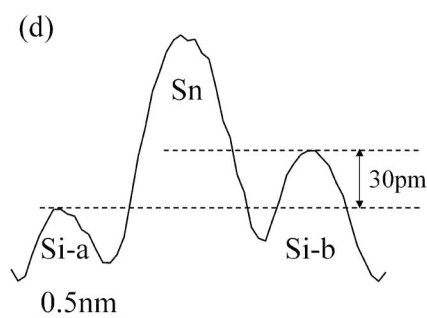
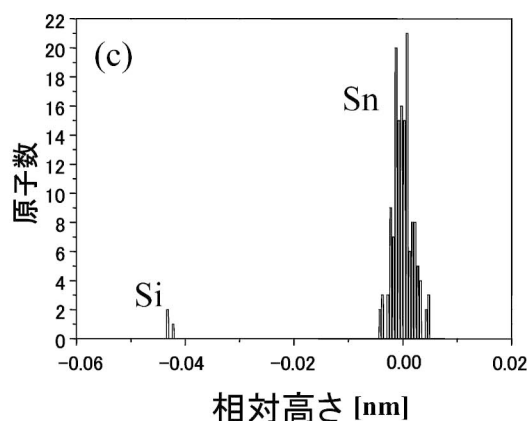
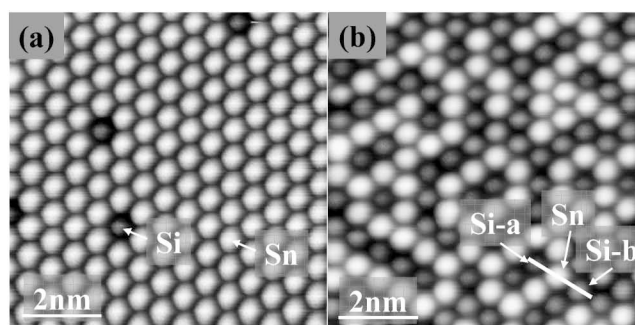


図3 Sn/Si(111)-(7×7)表面の(a) pure phase および(b) mosaic phaseのFM-AFM凹凸像. (c) pure phase像の原子の高さのヒストグラム. (d) 図(b)におけるラインプロファイル.

プロファイルであるが, ある2つのSi原子(Si-aおよびSi-b)の高さの差を求めると, 30 pmあることがわかった. この差は装置の垂直分解能である2 pmよりも十分大きい値であることから, 測定から来る誤差でないことがわかる. 得られた画像を良く分析してみると, Si-a原子およびSi-b原子は, それぞれSn原子5個および2個に囲まれており, 隣接するSn原子の個数が異なることがわかった. この違いは, 周囲の原子の影響によるものであると考え解析を行った. mosaic phase画像のすべての原子において, 隣接するSn原子の数によって高さがどのように変化をするのかをグラフ化した(図4). その結果, Si原子の高さが隣接するSn原子の個数によって異なる, つまり, 隣接するSn原子が多いほど, Si原子の高さが低くなることがわかった. これは, Si原子からSn原子への電荷移動⁽¹⁰⁾のため, Si原子の高さが変化

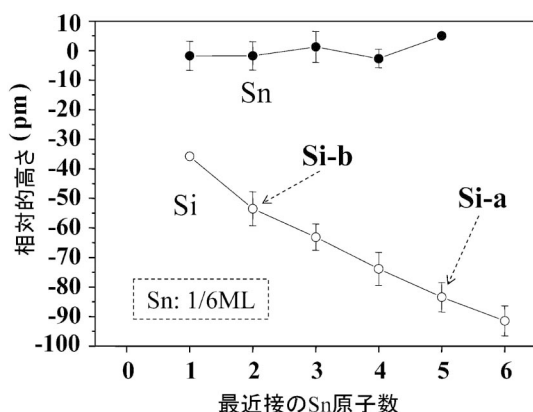


図4 Sn/Si(111) - ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) 表面 mosaic phase (図3(b))における原子の高さの周辺 Sn 原子個数依存性.

したためであると考えられる. このように, 装置性能を向上させることで, 周辺原子の影響による原子高さの違いを捉えることが可能であることがわかった.

4. FM-AFM の高空間分解能測定

FM-AFM と STM を比較した場合, どちらも原子を実空間で捉えることができることには変わりがない. 一方, 一般的には, (両者とも探針や試料の緩和を考慮しなければ) FM-AFM では原子の凹凸を⁽¹¹⁾, STM では局所的な電子密度状態を捉えていると考えられている⁽¹²⁾. したがって, 異なる物理量を見ているため, どちらの方が空間分解能が高いのかという議論をするのは意味のないことであるが, STM では見えなかった部分が FM-AFM では見えてくる測定試料がある. 以下に代表的なものを示す.

(1) Sn/Si(111) - ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) 表面における FM-AFM 高分解能測定⁽¹³⁾

前節で示した Sn/Si(111) - ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) 表面において, Sn の蒸着量とアニール時間を調整することで, ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) 構造の表面ができる. STM 測定⁽¹⁴⁾ではユニットセル内に, ちょうど 4 つ程度の原子が確認できる程度であり, 表面構造を議論するには空間分解能が不十分である. STM 測定から提案された構造モデルは 14 個の Sn アドアトムからなるものであるが, この結果は X 線回折によるデータと矛盾している⁽¹⁵⁾. 別のグループから Sn アドアトム 13 個からなる表面構造モデルが提案されており⁽¹⁶⁾, これは STM と X 線回折のデータとは矛盾していない. いずれにせよ, 構造の決定には実空間での高分解能観察が望まれている. Sn/Si(111) - ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) 表面において FM-AFM 測定を行った結果を図 5 に示す. 周波数シフト Δf を一定になるようフィードバック制御し, 画像を測定した. 距離が近づくにつれ, 試料表面の構造が鮮明になっていくことがわかる. 図 5(c) および (d) では, 6 つの輝点が鮮明に見える. さらに, 高分

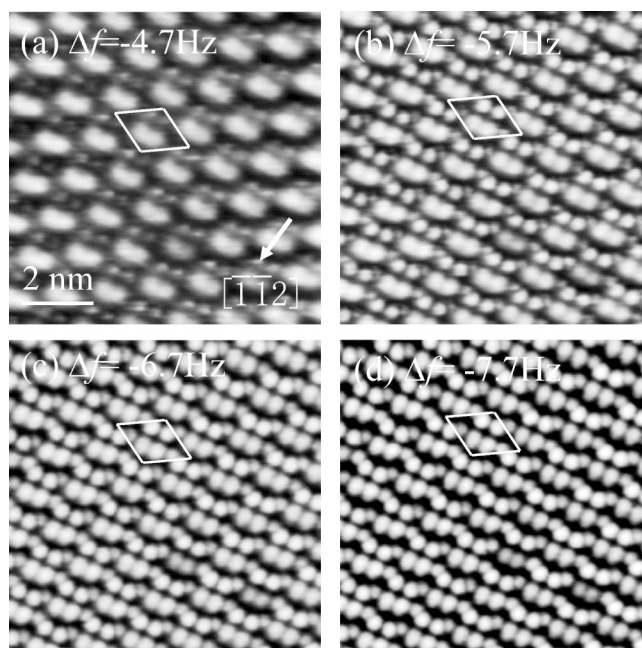


図5 探針-試料間距離を変えながら測定した Sn/Si(111) - ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) 表面の FM-AFM 像. 図(a)が探針と試料の距離が遠く, (b)→(c)→(d)と順に探針を近づけている.

解能 FM-AFM 測定では 8 個の輝点が確認できている(参考文献(13)参照).

(2) 鉄シリサイド c(4×8)表面における FM-AFM 高分解能測定⁽¹⁷⁾

Si(111)基板上に作成した鉄シリサイド c(4×8)表面は, β -FeSi₂ と格子不整合が小さく, 均一で原子的に平らな表面であることが低速電子線回折ならびに STM を用いた測定により報告されている. したがって, c(4×8)表面は, Si 基板層と β -FeSi₂ 層との界面として利用されることが期待されている. 鉄シリサイド c(4×8)の構造モデルは, 別のグループによって, STM と低速電子線回折を用いて提案されているが, 実験的にその構造モデルが正しいか否か直接的に証明されておらず, 完全に理解されていないのが現状である⁽¹⁸⁾. 具体的には, STM 測定において, もし原子欠陥位置の下の原子配置を直接観察することができれば構造モデルの妥当性が議論できると言われているが, STM において原子欠陥位置の原子配列状態を観察できていない. そこで FM-AFM を用いて Si(111)基板上に作成した鉄シリサイド c(4×8)表面を観察し, その構造モデルに関する知見を得ることとした.

鉄シリサイド c(4×8)表面の作成は, Si(111)7×7再構成表面を作成後, 室温で放置し Fe を約 1 ML 蒸着した後に 600°C でアニールすることで行った. 図 6 に c(4×8)表面の FM-AFM 凹凸像およびラインプロファイルを示す. 図 6(a)の実線および破線のラインに沿ってプロファイルを確認したとき, 原子の高さが同じ列(図 6(b)破線)と高さの異

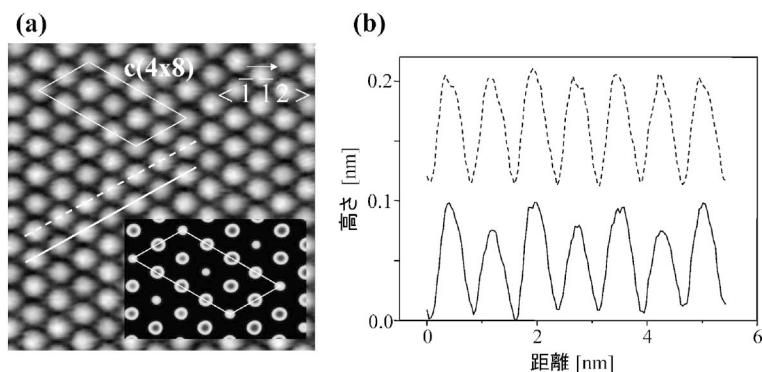


図6 (a) 鉄シリサイド $c(4 \times 8)$ 表面の FM-AFM 凹凸像と (b) ラインプロファイル。

なる原子が交互に観察される列(図6(b)実線)を確認した。これは $c(4 \times 8)$ 構造の特徴であり、図6(a)右下にコントラストを変更した画像を示す。明るい輝点と暗い輝点の高さの差は図6(b)実線より 20 ± 2 pm であった。図7は原子欠陥位置における高分解能 FM-AFM 像であり、欠陥位置(白丸)で下地の原子が画像化されていることが確認できる。STM では原子欠陥位置で、このような下地原子を分解した例はない。図中に $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向を矢印で示す。FM-AFM 凹凸像では、表面の2層目(欠陥位置で見える原子の層、正確には first layer)の3つの原子が構成する三角形の頂点の向きが $[\bar{1}\bar{1}2]$ と逆であるが、他グループより提案された構造モデルでは(実験的に示しているわけではないが)、三角形の頂点が $[\bar{1}\bar{1}2]$ を向いているものであり、我々の測定結果と一致しないことがわかった。

以上のように、FM-AFM では、表面の2層目を画像化することが可能であり、表面構造を実空間で画像化できることがわかった。その他にも、FM-AFM では、Si(111)-(7×7)表面や Ge(111)- $c(2 \times 8)$ 表面⁽²⁾などにおいて、レストアトムを安定に画像化し、測定試料によっては STM に匹敵するもしくはそれ以上の空間分解能を有することが実証されている。

5. FM-AFM/STM の同時観察⁽¹⁹⁾

機能元素の特性を調べるには、高分解能に原子位置を画像化するだけでなく、特性そのものを決める電子状態を原子分解能で調べたい。上述したとおり STM はその手法として最適であり、FM-AFM と同時測定ができれば、今後の材料化学研究に貢献できるものと期待できる。FM-AFM と STM を同時に測定するためには、導電性の探針を用いることが有効であると考えられる。原子レベルでの AFM/STM 同時測定という考えは10年以上も前から存在するが、2つの画像を同時に鮮明な原子分解能像として測定できるグループはほとんどなかった。我々のグループでは、PtIr をコートした Si カンチレバーを用いて、FM-AFM/STM の同時測定に最近成功した。図8は Ge(111)- $c(2 \times 8)$ 表面における FM-AFM/STM 同時測定の結果である。Ge(111)- $c(2 \times 8)$ 表面

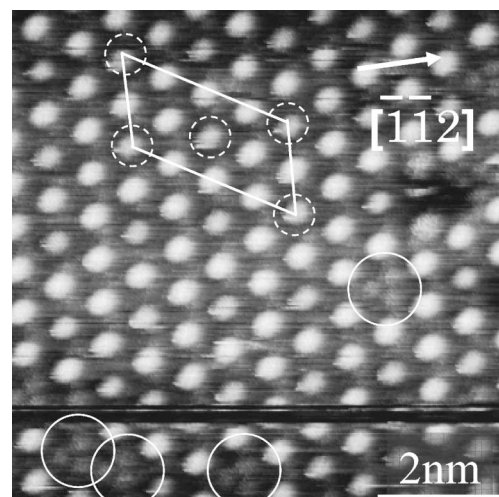


図7 鉄シリサイド $c(4 \times 8)$ 表面における FM-AFM 凹凸像。実線の丸はアドアトムが抜けた欠陥部分を示す。菱形は $c(4 \times 8)$ 構造のユニットセル。

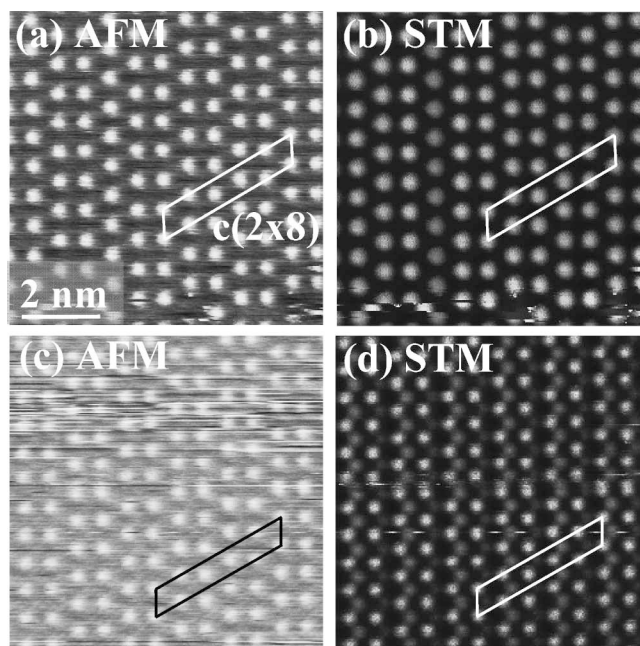


図8 Ge(111)- $c(2 \times 8)$ 表面における FM-AFM/STM 同時測定。(a)および(b)は印加電圧 $V_s = 500$ mV で測定し、(c)および(d)は $V_s = -500$ mV で測定した。探針は PtIr をコートした Si 探針を用いた。図中の菱形は $c(2 \times 8)$ 構造のユニットセルである。

の作成は、真空中において、Ar イオンスパッタとアニールを繰り返すことで行った。図8(a)および(b)は試料印加電圧 $V_s = 500$ mV で測定し、図8(c)および(d)は $V_s = -500$ mV で測定した。探針は PtIr をコートした Si 探針を用いた。このように原子分解能で安定に同時測定を行うことが可能になった。今後は、この測定手法を機能元素測定に利用したいと考えている。

6. ま と め

本稿では FM-AFM を用いた画像測定を中心に解説を行った。FM-AFM は原子分解能を有する点では STM と同じであると考えられる。しかしながら、本文中で述べたとおり、試料によっては STM では分解できないものが見える場合がある。また、得られる物理量が異なるため、同時測定を行うことができれば、これまで得られなかった新しい知見が得られると期待できる。FM-AFM では、室温中で元素識別や原子間結合力の測定などの物性計測も可能であり、STM/AFM を用いた画像測定と物性計測は今後の材料研究の重要なツールになりえると考えている。今後は、FM-AFM と STM のそれぞれの利点を活かしながら、機能元素の解明を行っていきたいと考えている。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「機能元素のナノ材料科学(領域番号 474)」(表面機能元素の制御と原子構造解析(科学研究費番号 19053006))により行われた。ここに謝意を表する。

文 献

- (1) S. Morita, R. Wiesendanger and E. Meyer (Eds): Noncontact Atomic Force Microscopy, Springer-Verlag (2002).
- (2) M. Abe, Y. Sugimoto and S. Morita: Nanotechnology, **16**(2005), S68-S72.
- (3) Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita and O. Custance: Nature, **446**(2007), 64-67.
- (4) Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama, N. Oyabu, O. Custance and S. Morita: Nature Materials, **4**(2005), 156-159.
- (5) Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelinek, M. Abe, R. Perez and S. Morita: Science, **322**(2008), 413-417.
- (6) T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada:

Appl. Phys. Lett., **87**(2005), 34101-1-3.

- (7) Y. Seino, M. Abe and S. Morita: Scanning-Probe and Other Novel Microscopies of Local Phenomena in Nanostructured Materials, edited by S.V. Kalinin, B. Goldberg, L.M. Eng. and D. Huey (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 838E, Warrendale, PA), O1.9.1/ O1.9.6 (2005).
- (8) A. S. Foster, C. Barth, A. L. Shulger and M. Reichling: Phys. Rev. Lett., **86**(2001), 2373-2376.
- (9) Y. Sugimoto, M. Abe, K. Yoshimoto, O. Custance, I. Yi and S. Morita: Appl. Surf. Sci., **241**(2005), 23-27.
- (10) C. Törnevik, M. Göthelid, M. Hammar, U. O. Karlsson, N. G. Nilsson, S. A. Flodström, C. Wigren and M. Östling: Surf. Sci., **314**(1994), 179-187.
- (11) Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelinek, S. Morita, R. Pérez and M. Abe: Phys. Rev., **B73**(2006), 205329-1-9.
- (12) C. J. Chen: Introduction to Scanning Tunneling Microscopy 2nd Edition, Oxford Science Publications (2008).
- (13) Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama and S. Morita: Nanotechnology, **17**(2006), 4235-4239.
- (14) C. Törnevik, M. Hammar, N. G. Nilsson and S. A. Flodström: Phys. Rev., **B44**(1991), 13144-13147.
- (15) A. H. Levermann, P. B. Howes, K. A. Edwards, H. T. Anyele, C. C. Matthai, J. E. Macdonald, R. Feidenhans'l, L. Lottermoser, L. Seehofer, G. Falkenberg and R. L. Johnson: Appl. Surf. Sci., **104/105**(1006) 124-129.
- (16) T. Ichikawa: Recent Res. Developments Cryst. Growth, **4**(2005), 355-380.
- (17) Y. Sugimoto, M. Abe, S. Konoshita and S. Morita: Nanotechnology, **18**(2007), 84012-1-4.
- (18) M. Krause, F. Blobner, L. Hammer and K. Heinz: Phys. Rev., **B68**(2003), 125306-1-11.
- (19) D. Sawada, A. Hirai, Y. Sugimoto, M. Abe and S. Morita: Mater. Trans., **50**(2009), 940-942.



阿部真之

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1999年 大阪大学大学院工学研究科修了
1998年 日本学術振興会特別研究員
1999年 株式会社 日立製作所
2005年 科学技術振興機構さきがけ研究員
2003年 4月より 大阪大学工学研究科助教授(准教授)
専門分野: 走査型プローブ顕微鏡
周波数変調方式非接触原子間力顕微鏡に関する装置開発と測定手法開発を中心に活動。近年は、原子操作や原子識別手法の開発に成功した。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★