

平成 30 年 5 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04673

研究課題名(和文) 走査型非線形誘電率ポテンシオメトリの開発とその電子材料・デバイス評価への応用

研究課題名(英文) Development of scanning nonlinear dielectric potentiometry and its applications to electronic materials and devices evaluation

研究代表者

山末 耕平 (Yamasue, Kohei)

東北大学・電気通信研究所・准教授

研究者番号：70467455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：走査型非線形誘電率ポテンシオメトリ(SNDP)と呼ばれる新規なプローブ顕微鏡技術を開発した。SNDPは走査型非線形誘電率顕微鏡(SNDM)をベースとする顕微鏡技術であり、ナノスケールから原子スケールの高い空間分解能で、材料やデバイスの表面や界面に生じる自発分極に関わる定量的測定を可能とする。本研究課題では、SNDPの装置開発、測定に関わる理論の実験的検証などSNDPの基礎付けを行うとともに、発展的手法の開発を進めた。また、SNDPの応用領域を探索し、SNDPがグラフェンなどの原子層材料やそれらを用いたデバイスのナノスケール物性評価に応用可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We developed a novel scanning probe microscopy method called scanning nonlinear dielectric potentiometry (SNDP). This microscopy method is a potentiometric extension of scanning nonlinear dielectric microscopy and allows the nano- to atomic-scale quantitative measurement of electric potentials induced by spontaneous polarization on surfaces and interfaces. In this project, we developed an apparatus for SNDP measurement, experimentally validated some theoretical aspects, and also made a further extension of SNDP. In addition, we explored the new application areas of SNDP and demonstrated that this microscopy method will be useful for the nano-scale evaluation of emerging atomic-layer materials and devices such as graphene and related electronic devices.

研究分野：プローブ顕微鏡

キーワード：走査型非線形誘電率顕微鏡 走査型非線形誘電率ポテンシオメトリ 自発分極 永久双極子 走査型プローブ顕微鏡 グラフェン 層状物質

## 1. 研究開始当初の背景

既存材料の物性限界に起因して電子デバイスの性能が律速されつつある現状を打破するため、近年、新規材料の開発やそれらの電子デバイスへの導入が活発に研究されている。そのなかで、材料やデバイスの表面や界面に存在する自発分極に関する理解の重要性が増している。表面や界面に生じる自発分極は材料の電子輸送や電子構造に影響を及ぼす。このため、自発分極はキャリア密度や移動度、仕事関数など材料の基礎物性への密接な関与を介して、オン抵抗やしきい値電圧などのデバイス特性を変化させる。このため、表面・界面に生じる自発分極の理解はデバイス特性を制御するうえで工学的にも重要である。

しかしながら一方で、自発分極を特にミクロスケールで定量評価することは未だ困難である。これを可能とする手法として原子間力顕微鏡 (AFM) を応用したケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) が知られている。しかしながら、KPFM で得られる電位分布は、現実には接触電位差や固定電荷由来の電位の寄与を含むため、自発分極の寄与のみを知ることは難しい。他方、走査型非線形誘電率顕微鏡 (SNDM) は異なる原理に基づいており、自発分極に選択的に敏感であることが知られている。最近まで、SNDM で自発分極に関わる定量的な情報を得ることは容易ではなかったが、近年、SNDM を拡張した走査型非線形誘電率ポテンシオメトリ (SNDP) が報告者らにより提案され、自発分極の誘起する電位の分布をナノスケールで定量的に測定可能であることが理論的に示された。

SNDP は SNDM をベースとし、SNDM と同様に探針-試料表面間容量を電気的に検出する手法である。また、同時に KPFM に類似した電位フィードバック機構を備えることで、電位検出を可能とする。SNDP は探針-試料表面間の静電相互作用を検出し、電位のフィードバックを行う点で KPFM と類似する。違いは、KPFM は静電気力を力学的に検出するのに対して、SNDP では静電容量を電気的に検出する点にある。静電気力は、自発分極だけではなく、単極の固定電荷や接触電位差でも生じうる。このため、先述のように、KPFM では自発分極に由来する電位のみを区別して測定することは困難である。これに対して、誘電体の電気容量やその変化は単極固定電荷や接触電位差には依存せず自発分極のみに依存する量となる。このため、SNDP は自発分極に対して選択的に敏感となる。

SNDP のベースとなる SNDM に関しては、既に様々な研究実績が蓄積されている。特に、SNDM を非接触動作させる NC-SNDM は高い空間分解能を実現可能で、これまで半導体清浄表面などにおいて原子分解能を達成している。これらの実績をベースに SNDP の開発を進めることで、ナノスケールから原子スケールで自発分極に関わる定量評価が実現できれば、

次世代の材料・デバイス開発に貢献可能な新たな計測機器となり得る。

## 2. 研究の目的

上記背景の下、本研究課題では、電子材料・デバイスの表面・界面に生じる自発分極に関して、SNDP を用いてナノスケールから原子スケールの空間分解能で定量評価する技術を理論・実験の両面から確立することを目的とした。また、SNDP をより発展させた計測技術や得られるデータの分析手法の確立を目指した。さらに、SNDP の新規な応用領域を開拓するため、グラフェンなどの次世代電子材料のナノスケール評価に SNDP を応用する研究を行った。

## 3. 研究の方法

(1) NC-SNDP/KPFM 複合プローブ顕微鏡の開発  
NC-SNDP に関する既存の理論を実験的に検証し、計測手法としての基礎を確立するため、NC-SNDP に加えて KPFM を既存装置に実装し、NC-SNDP に関する理論を実証することを目指した。

(2) NC-SNDP をベースに、自発分極誘起電位分布に加えて分極電荷密度分布そのものを同時に測定する新規計測法の理論的・実験的基礎付けを行った。

(3) SNDP の有望な応用領域を探索するため、2 次元材料、特に将来の電子材料として期待されるグラフェンの観察を NC-SNDP で行った。また、SNDM を用いて層状半導体として知られる二硫化モリブデンなどを観察し、SNDM による層状半導体評価の有効性を確かめた。

## 4. 研究成果

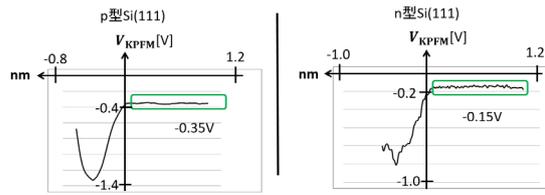
### (1) NC-SNDP と KPFM の実験的比較

既に理論的に明らかにされている NC-SNDP と KPFM の相違に関する実験的検証を進め、性質の一部を実証することに成功した。

まず、実験的検証に必要な環境を整備するため、NC-SNDP の動作する既存の超高真空プローブ顕微鏡装置に、新たに qPlus センサを用いた周波数変調方式原子間力顕微鏡 (FM-AFM) および FM-KPFM を実装した。

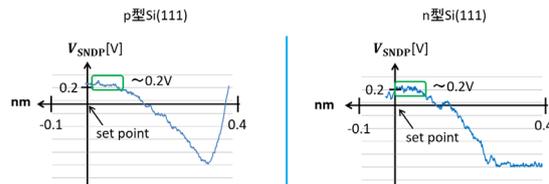
次に、新規に開発した本複合プローブ顕微鏡装置を用いることで、同一の試料を NC-SNDP および KPFM で測定し、得られた電位を実験的に比較した。試料には n 型および p 型のシリコン (111) 単結晶の清浄表面を用いた。

図 1 (a) および図 1 (b) に KPFM と NC-SNDP による電位の測定結果をそれぞれ示す。各図はそれぞれの手法で測定される電位の探針-試料表面間距離依存性である。KPFM では長距離力である静電気力を検出するため、探針が表面近傍から離れた領域で一定の電位が観察された。得られた電位は n 型で  $-0.15\text{V}$  と p 型で  $-0.35\text{V}$  であり、n 型と p 型で有意に異なっ



p型Si(111)とn型Si(111)で異なる電位観測

(a) KPFM による測定結果



Si(111)p型,n型ともに電位はほぼ一致

(b) NC-SNDP による測定結果

図1 KPFM と NC-SNDP の実験的比較

た。一方、NC-SNDP では、図に示すように表面近傍では、n 型、p 型に関わらず約 0.2V の電位となり、n 型と p 型で有意な差がみられなかった。

以上の実験結果の妥当性は様々な側面から検討された。その結果、理論的に予測される通り、NC-SNDP が KPFM と異なり接触電位差に敏感でないことが実験的に結論されるに至った。固体物理学の知見では、結晶のバルクおよび表面の電気二重層が結晶の仕事関数に寄与することが知られる。n 型と p 型の半導体では、それらが同一の半導体材料であっても仕事関数が異なるため、異なる型の半導体では接触電位差に有意な差を生じる。一方で、表面の自発分極（あるいは表面電気二重層）は、n 型、p 型によらない。このため、接触電位差に敏感な KPFM では、n 型と p 型で測定される電位に有意差を生じたのに対して、NC-SNDP では、ほぼ等しい電位が得られたと考えられる。

なお、図 1(a)、1(b)にみられるように NC-SNDP では KPFM と大きく異なる距離依存性を示し、表面近傍以外では有意な電位が得られないことも確認された。これは、NC-SNDP が、試料への印加電圧に対する電気容量変化を検出する原理に基づくため、電位が測定可能であるのは、容量変化を生じる試料表面近傍に限られるためである。

今後の課題として、単極固定電荷に対する敏感性の相違についても実験的に検証することが挙げられる。また、NC-SNDP と KPFM の結像メカニズムを原子スケールで比較することも表面物理学の観点から興味深い。近年、KPFM による半導体清浄表面観察における原子コントラストの起源に興味もたれている。一方で、原理の異なる NC-SNDP において KPFM で得られる電位像と類似する電位像が

得られることがわかっている。両手法で得られる電位分布の実験的比較や理論計算の採用により、両者の結像メカニズムに関する知見が見出される可能性がある。

## (2) NC-SNDP による分極電荷密度測定

NC-SNDP を用いることで、自発分極の誘起する電位に加え、自発分極の分極電荷密度そのものを同時に原子スケールで定量測定できる可能性を理論的・実験的に見出した。

既に述べたように NC-SNDP は、自発分極誘起電位を測定可能であるが、その測定値は探針-試料表面間距離に依存する。これは、探針-試料間距離に依存して、試料表面に加わる電圧が実効的に変化するためである。本研究課題では、同事実に着目し、測定電位の距離依存性について理論的検討を行った。その結果、距離依存性に自発分極の持つ分極電荷密度に関する定量的な情報が含まれることを明らかにされた。具体的には、ある条件の下で、測定電位の距離微分が、分極電荷密度および既知の定数である真空の誘電率のみで記述可能であることを示した。これは、測定される電位の距離に関する微分が測定できれば、ナノスケールの分極電荷密度分布を定量的に求められる可能性を示す。

本研究課題では、測定電位の距離微分を実験的に得るため、距離変調 NC-SNDP と呼ばれる手法を新たに提案した。同手法を実現する実験系のブロックダイアグラムを図 2 に示す。距離変調 NC-SNDP では、探針-試料表面間距離を変調させ、その際に生じる測定電位の変化を同期検波することで、電位の距離微分を

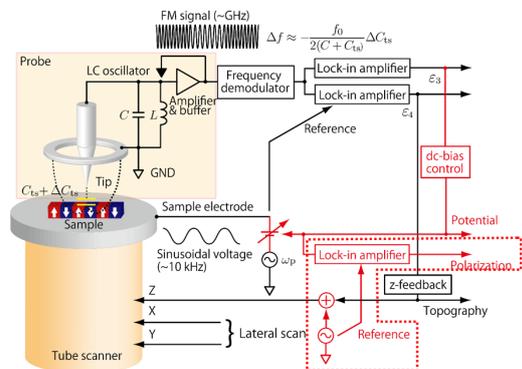


図2 距離変調 NC-SNDP

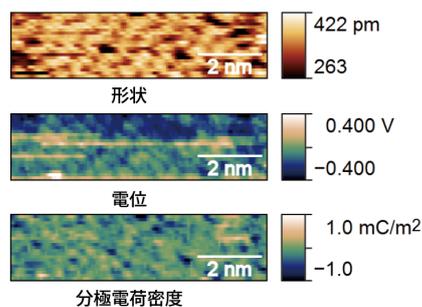


図3 距離変調 NC-SNDP による Si(111)-(7×7)表面観察

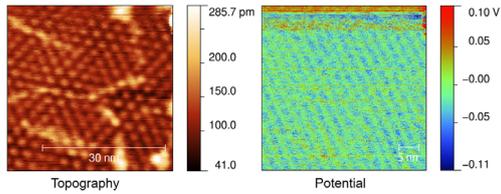


図4 炭化ケイ素基板(炭素面)上グラフェンのNC-SNDP像(左:形状像.右:電位像)

実験的に得る. また,異なる方法として,距離依存性を多数取得し,分極電荷密度をオフライン解析で得る手法も併用した.本研究課題では,これらの新規手法を用いて,様々な試料を観察することで,分極電荷密度分布の定量測定の実現可能性を実験的に検証した.

まず,距離変調NC-SNDPを用いて半導体であるシリコン単結晶の清浄表面を観察し,形状像・自発分極誘起電位像・分極電荷密度像が同時取得可能なことを示した.特に,図3に示すように,分極電荷密度分布像に原子コントラストが得られた.次に,窒化ガリウムを標準試料として,分極電荷密度測定を行った.窒化ガリウムは自発分極を有することで知られ,理論計算結果によれば  $0.02 \sim 0.03 \text{ C/m}^2$  の分極電荷密度を持つことが知られる.

これに対して,NC-SNDPを用いた測定では,  $0.01 \text{ C/m}^2$  の値が得られ,オーダでは理論計算結果と一致した.さらに,グラフェンを試料として測定を行った.その結果,窒化ガリウムや窒化アルミニウムなど,自発分極を持つとされる物質と比較して,二桁小さな分極電荷密度が実験的に得られた.本結果は,グラフェンが自発分極をもたないことに対応する.以上の実験結果から提案手法に関して理論的・実験的な基礎付けを行えた.

一方,得られる結果の定量性に課題が残った.特に,探針-試料表面間容量を平行平板容量として扱う大胆な近似を行ったため,得られる測定結果を分極電荷密度に変換する過程で大きな誤差を生じている可能性がある.探針形状を考慮したモデルの構築や数値計算を援用したモデルの妥当性検証を進めることで,分極電荷密度の精密測定を可能にしたい.

(3) SNDM・SNDPの2次元材料観察への応用  
SNDMならびにSNDP観察が,原子層物質あるいは2次元材料と呼ばれる新規材料やそれらを用いたデバイスのナノスケール物性評価に応用可能であることを実証した.

まず,NC-SNDPを用いることで,グラフェンと成長基板の間に生じる界面電荷状態を評価可能であることを示した.本研究課題では試料として炭化ケイ素(SiC)基板に成長させたグラフェンを用いた(試料提供:東北大学・末光眞希教授・吹留博一准教授ら).SiC基板のシリコン(Si)面と炭素(C)面上では,グラフェンは異なる機構で成長し,得ら

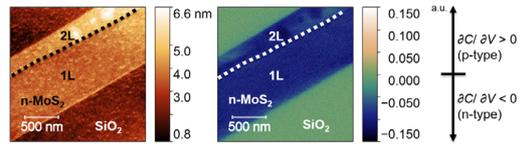


図5  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上機械剥離二硫化モリブデンのSNDM観察(左:形状像.右:キャリア分布像).

れる電子輸送特性も大きく異なることが知られる.本課題では異なる面上のグラフェンをNC-SNDPで原子分解能観察し実験結果を比較した.その結果,Si面上グラフェンでは  $0.3 \sim 0.4 \text{ V}$  の電位が観察されるのに対して,C面上では  $0.1 \text{ V}$  未満であることが判明した(図4参照).グラフェン自体は自発分極を持たないことを考慮すると,観察された電位の違いはグラフェン-基板界面における電荷状態の違いに由来すると考えられる.すなわち,Si面上グラフェンは界面電荷状態の影響を強く受けるのに対して,C面上グラフェンは基板から電氣的に分離された状態にあることが示唆される.また,同時観察された形状像からは,C面上グラフェンには多層成長に起因する既知のモアレ構造とは別に,多数の枝状構造(図4左図参照)など様々な形状構造が見出された.これらはグラフェン層間またはグラフェン-基板界面間に存在する構造とみられる.一方,図4右図に示すように,電位分布はそれらの影響をほとんど受けていないことも判明した.これはC面上に成長する多層グラフェンの少なくとも表面層は,下部構造からの影響を受けていないことを示す.実際,先行する研究でC面上グラフェンは多層成長するなど結晶品質では大面積の単層成長が可能なSi面上グラフェンに劣るとされるものの,キャリア移動度は一桁高いことが明らかにされている.上記に代表される実験結果はこれらの知見に整合することから,NC-SNDP観察が2次元材料の界面電子状態評価に有用であることが期待できる.

また,上記の研究を端緒として本研究課題ではSNDMが二硫化モリブデン( $\text{MoS}_2$ )など層状半導体のナノスケール物性評価を可能にすることを明らかにした. $\text{MoS}_2$ をNC-SNDM観察した結果,多数キャリア分布と原子スケールの表面電荷分布を同時に反映する像が得られた.また, $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上に機械剥離された $\text{MoS}_2$ を試料としてSNDM観察を行った.その結果,図5に示すように,単原子層から成る層状半導体においてはSNDMによる多数キャリア分布観察が可能であることが示された. $\text{MoS}_2$ など層状半導体はグラフェンと異なり,単原子層でバンドギャップを有するうえ,高いキャリア移動度を示す.また,単原子層 $\text{MoS}_2$ は直接遷移型半導体であることも知られている.これらの性質から $\text{MoS}_2$ を含む層状半導体は,将来の電子デバイス・光デバイスへの応用が期待されている.したがって,

以上の結果は, SNDM および SNDP の適用分野を原子層科学あるいはそれらを扱う工学分野にまで拡張できる可能性を示したといえる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① K. Yamasue and Y. Cho, Local carrier distribution imaging on few-layer MoS<sub>2</sub> exfoliated on SiO<sub>2</sub> by scanning nonlinear dielectric microscopy, Appl. Phys. Lett. (accepted, 2018) [査読有]
- ② 山末 耕平, 茅根 慎通, 長 康雄, 走査型非線形誘電率顕微鏡 (SNDM) の紹介と電子デバイス・材料評価への応用, 電気学会誌 137 巻, 697-700 (2017) [査読有, 解説論文]  
DOI: 10.1541/ieejjournal.137.697
- ③ K. Yamasue, H. Fukidome, K. Tashima, M. Suemitsu, and Y. Cho, Graphene on C-terminated face of 4H-SiC observed by noncontact scanning nonlinear dielectric potentiometry, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 08NB02 (2016) [査読有]  
DOI: 10.7567/JJAP.55.08NB02
- ④ K. Yamasue and Y. Cho, Scanning nonlinear dielectric potentiometry, Rev. Sci. Instrum. 86, 093704 (2015) [査読有]  
DOI: 10.1063/1.4930181
- ⑤ K. Yamasue, H. Fukidome, K. Funakubo, M. Suemitsu, and Y. Cho, Interfacial charge states in graphene on SiC studied by noncontact scanning nonlinear dielectric potentiometry, Phys. Rev. Lett. 114, 226103 (2015) [査読有]  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.226103

[学会発表] (計 18 件)

(国際学会)

- ① K. Yamasue and Y. Cho, Atomic resolution imaging and carrier type determination of molybdenum disulfide by noncontact scanning nonlinear dielectric microscopy, 33rd European Conference on Surface Science, Thu-9:40-0-SAMA, Szeged, Hungary, Aug. 27 - Sep. 1(2017).
- ② K. Yamasue and Y. Cho, Surface polarization measurement on a reconstructed Si(111) surface by noncontact scanning nonlinear dielectric potentiometry, 19th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, P:09, Nottingham, United Kingdom, July 25-29 (2016).
- ③ K. Yamasue, H. Fukidome, K. Tashima, K. Funakubo, M. Suemitsu, and Y. Cho,

Graphene on C-terminated face of 4H-SiC studied by noncontact scanning nonlinear dielectric potentiometry, The 31st European Conference on Surface Science, Th-A21, Barcelona, Spain, Aug. 31 - Sep. 4 (2015).

ほか 8 件

(国内学会)

- ① 山末 耕平, 加藤 俊顕, 金子 俊郎, 長 康雄, 走査型非線形誘電率顕微鏡を用いた SiO<sub>2</sub> 上剥離 WSe<sub>2</sub> 観察におけるキャリア分布の直流バイアス依存性, 2018 年 第 65 回応用物理学春季学術講演会 20p-C202-7, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 東京都新宿区, March 17-20 (2018).
- ② 山末 耕平, 長 康雄, 走査型非線形誘電率顕微鏡による SiO<sub>2</sub>/Si 基板上の剥離二硫化モリブデンの観察, 2017 年 第 78 回応用物理学秋季学術講演会 7p-C11-10, 福岡国際会議場・福岡国際センター・福岡サンパレスホテル, 福岡市, Sep. 5-8 (2017).
- ③ 山末 耕平, 長 康雄, 走査型非線形誘電率ポテンシオメトリを用いた GaN の自発分極測定に関する実験的検討, 2017 年 第 64 回応用物理学春季学術講演会 14p-414-3, パシフィコ横浜, 横浜市, March 14-17 (2017).
- ④ 山末 耕平, 長 康雄, 非接触走査型非線形誘電率ポテンシオメトリによる Si(111)-(7×7) 表面における分極電荷密度の原子スケール観察, 2016 年 第 77 回応用物理学秋季学術講演会 114p-A32-4, 朱鷺メッセ, 新潟市, Sep. 13-16 (2016).
- ⑤ 向出 周太, 山末 耕平, 阿部真之, 長 康雄, 非接触走査型非線形誘電率ポテンシオメトリとケルビンプローブフォース顕微鏡法の実験的比較, 2016 年 第 63 回応用物理学春季学術講演会 22a-H113-4, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 東京都目黒区, March 19-22(2016).
- ⑥ 山末 耕平, 長 康雄, 走査型非線形誘電率ポテンシオメトリによる表面自発分極の測定に関する検討, 2016 年 第 63 回応用物理学春季学術講演会 22a-H113-5, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 東京都目黒区, March 19-22(2016).
- ⑦ 山末 耕平, 吹留 博一, 田島 圭一郎, 船窪 一智, 末光 眞希, 長 康雄, 非接触走査型非線形誘電率ポテンシオメトリによる 4H-SiC(0001) 上グラフェンの観察, 2015 年 第 76 回応用物理学秋季学術講演会 5p-2T-17, 名古屋国際会議場, 名古屋市, Sep. 13-16(2015).

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

山末 耕平 (YAMASUE, Kohei)

東北大学・電気通信研究所・准教授

研究者番号: 70467455