

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 1 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2011

課題番号：20310058

研究課題名（和文）探針-試料間電圧印加チューニングによる結合形成過程の原子分解能・顕微分光解析

研究課題名（英文）Atomic force spectroscopy of chemical bonding process with bias voltage tuning between a tip and a sample

研究代表者

新井 豊子（ARAI TOYOKO）

金沢大学・数物科学系・教授

研究者番号：20250235

研究成果の概要（和文）：本研究は、独自開発した電圧印加非接触原子間力顕微鏡/分光法（Bias nc-AFM/S）を発展させ、試料表面上の原子と探針先端原子との間の結合形成の過程・電子状態の変化を明らかにすることを目的とした。このために高感度力センサーの開発、電子回路の高感度化により探針試料間相互作用力、電流、エネルギー散逸の高感度同時計測を実現した。シリコン-シリコン原子間の共有結合力は、局所電子状態密度に強く依存していることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to reveal the formation process of bonding state between an atom of a sample surface and an atom at the tip apex of atomic force microscopy (AFM) using our developing bias-voltage non-contact atomic force microscopy/spectroscopy (bias nc-AFM/S). Towards this purpose we developed a force sensor with a high sensitivity, improved our electronic control system for the bias nc-AFM/S, and performed simultaneous measurements with high sensitivities of force, electric current and energy dissipation between the sample and the nc-AFM tip. Through this study we concluded that the covalent bond formation between a Si atom and a Si atom strongly depends on their local electronic density of states (LDOS).

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2009年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：ナノ科学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：走査プローブ顕微鏡、化学結合、結合形成過程、ナノ表面・界面、顕微分光

## 1. 研究開始当初の背景

我々は、非接触原子間力顕微鏡（nc-AFM）を基に独自開発した電圧印加非接触原子間力顕微鏡/分光法（Bias nc-AFM/S）を用い

て印加電圧に対する探針-試料間引力の変化を計測し、特定印加電圧で急激な引力増大（ピーク）を検出した。すなわちこれは、探針-試料間印加電圧を変える（探針と試料のフェルミ準位を相対的にシフトさせる）ことで、探針

と試料の表面準位エネルギーを静電的にシフトさせて一致させ、元来は異なるエネルギーをもつ試料表面原子の電子準位と探針先端の電子準位を量子力学的に共鳴させられることを見いだしたと考えられる。また、Si 探針を用いて Si(111)7x7 表面を試料とし、印加電圧に対する引力変化と探針-試料間電流の変化を同時測定したところ、特定印加電圧で引力と電流が同時に急激に増大した。これは化学結合の形成が電子伝導チャネルを開くことを示唆する発見である。これらの成果が本研究の着想につながった。この背景には従来の「孤立した原子・分子系の化学結合」という枠を超えた概念がある。Pauling らが唱えた量子力学的化学結合論では「ほぼ等しいエネルギーの最外殻電子を持った孤立 2 原子が接近するとその電子間で量子力学的共鳴が起こる。それが化学結合である」と論じた。この概念を基に近接 2 物体間相互作用力を推定すると、それらの表面原子の電子波動関数が空間的に重なりさらにエネルギーが一致して共鳴するなら、それらの間に化学結合力が働くことになる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、独自開発した Bias nc-AFM/S 法を進展させ、探針と試料を極接近させたときに試料表面上の特異的原子・分子と探針先端原子との間の結合形成・電子状態を明らかにすることである。

試料として、異なる電子状態を持つ複数のダングリングボンドを持つ Si(111)7x7 表面、その上に微量の水素を吸着させ電子状態を変化させた水素終端 Si(111)7x7 表面を用いる。探針は独自に考案・開発してきたナノピラー成長法などを駆使して精緻に調製し、その先端を水素で終端し、ダングリングボンドの有無、水素を介在して結合を形成する系を準備し、結合力・電子状態を原子スケールで顕微分光学的に解析する。

## 3. 研究の方法

### (1) Bias nc-AFM/S を基本とした電流・エネルギー散逸等の高感度同時計測システムの構築

試料表面上を探針で走査して、nc-AFM 像をとりつつ、探針を間欠的に止め、印加電圧を掃引し、①探針-試料間の相互作用引力、②探針-試料間に流れる電流、③エネルギー散逸、④トンネル障壁の印加電圧と探針-試料間距離に対する変化を高感度で同時測定する。電子回路系のシステムアップと微小電流計測にロックイン法を導入して高感度化をめざす。

また、各スペクトルデータは膨大なデータ

量となるため、解析用ソフトを開発する。

### (2) 高感度力センサーの開発

当初は独自設計の高感度な水晶振動子力センサーの開発をめざしたが、試作プロセスでの利用を予定していた東北大・マイクロ・ナノマシニング研究教育センターでの事故等により、装置使用が困難になった。そのため本計画中の高感度水晶振動子力センサーの独自開発は中止し、その代わりに、市販の音叉型水晶振動子を力センサーとして応用する。

### (3) ナノピラー成長技術に基づく探針調製

超高真空 AFM を利用して、加熱清浄化した Si 探針先端を高温 Si 基板にソフトに制御性よく接触させ、その後ゆっくりと引き上げることによって Si 探針先端に Si 単結晶ナノピラーを成長させる。この清浄な Si ナノピラーに水素ラジカルを照射し、Si ナノピラー探針先端を水素終端化する。

### (4) 試料の調製と測定

原子状水素を生成するために超高真空チャンバー内にタングステンフィラメントを設置し、水素ガスを加熱したタングステンフィラメントを通して試料に照射し、試料表面に水素を吸着させる。

試料基板は Si(111) を用いる。ごく微量の原子状水素を 300 度に加熱した Si(111)7x7 表面に照射し、一部のアドアトム及びレストアトムを水素で終端する。

表面の局所電子状態の異なる原子上での探針試料間の相互作用力、電流、エネルギー散逸を高感度で同時計測し、探針先端原子との間の結合形成と電子状態の関係を明らかにする。

## 4. 研究成果

### (1) Bias nc-AFM/S を基本とした電流・エネルギー散逸等の高感度同時計測システムの構築

①相互作用力、②電流、③エネルギー散逸、④トンネル障壁の各特性曲線は 1 枚の nc-AFM 像に対して 256、512、1024 本から選択される。①相互作用力-印加電圧曲線から静電引力成分を引き、特異的な近距離引力成分を分離するソフトウェアを開発した。各特性曲線の計測位置を表面の 2 次元周期性に対応させ、表面単位ユニットにデータを集約させる解析ソフトを構築した。

### (2) 高感度力センサーの開発

図 1 (a) に示す市販の音叉型水晶振動子の片プロングを固定して、もう一方のプロングに PtIr 線をエッチングして先端を先鋭化し

た探針を接着して力センサーとした（図 1. (b)）。

反共振をキャンセルする回路を導入し、電気的に加振して図 2 に示す共振特性を得た。共振周波数は 30,900Hz、Q 値は 3000 程度である。

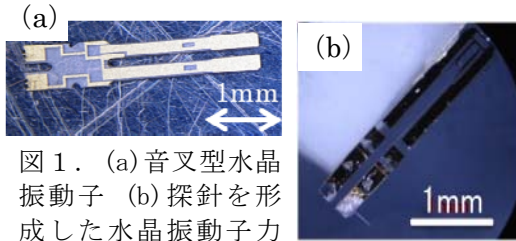


図 1. (a) 音叉型水晶振動子 (b) 探針を形成した水晶振動子力センサー

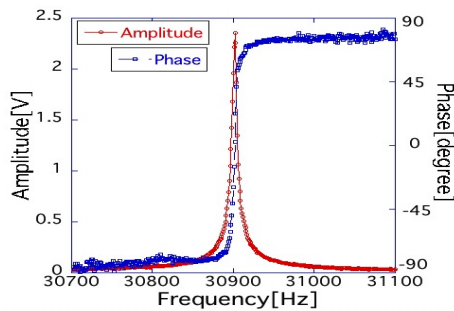


図 2. 水晶振動子力センサーの共振特性曲線

### (3) ナノピラー成長技術に基づく探針調製

探針基板間のバイアス電圧、基板温度などを制御して、先鋭で安定な Si ナノピラー探針を形成する条件を確立した。超高真空 AFM チャンバー内で Si ナノピラー成長させた後、大気中に取り出し、カンチレバーを折って TEM チャンバーに導入し、ナノピラー部分の高分解能 TEM 観察を行った。ナノピラーは探針の Si[001] 軸方向に単結晶成長している。

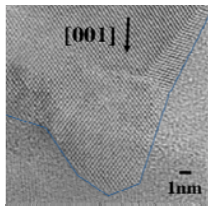


図 3. Si ナノピラー探針の TEM 像

上記の Si ナノピラー探針に水素ラジカルを照射して探針先端のダングリングボンドを末端した。

### (4) 試料の調製と測定

微量の原子状水素を 300 度程度に加熱した Si(111)7x7 再構成表面に照射すると、ダングリングボンドを持つアドアトム、レストアトムに吸着することが知られている。アドアトムに水素が吸着すると、アドアトムの局所電子状態密度 (LODS) 準位は -0.2 eV から -1.2 eV にシフトし、レストアトムに水素が吸着すると隣接するアドアトムの LODS が同じエネルギー準位で量は増大する。

図 4 に微量の水素を吸着させた Si(111)7x7 表面の nc-AFM 像と同時計測され

たトンネル電流像を示す。図中の [A] の領域は隣接した 1 つのコーナーアドアトムと 2 つのセンターアドアトムが特異的に高く画像化されている。それらの原子上では、探針試料間距離が相対的に離れているが、トンネル電流は他のアドアトムと同程度流れている。すなわちこの 3 つのアドアトム上では探針試料間に働く結合力が非常に強く、また、トンネルコンダクタンスも大きいと言える。従来研究と合わせて考えると、この 3 つのアドアトムの中央にあるレストアトムに水素が吸着し、3 つの隣接したアドアトムの状態密度が増加したために、Si-Si 原子間結合力、トンネルコンダクタンス共に増大したと考えられる。図中の [B] の領域は、最も多く観察されたコラゲーションを示し、原子状水素照射量を増やすと減少することから、水素が吸着していないアドアトムであると考えられる。わずかにコーナーアドアトムがセンターアドアトムよりも高く観察されるのは、コーナーアドアトムの方が電子の量が多いためと考えられる。図中の [C] の領域は、nc-AFM 像、トンネル電流像共に低く観察された。探針試料間距離は近くなっているが、トンネル電流が他よりも少ないことから、水素が吸着しているアドアトムであると考えられる。水素が吸着したアドアトムは Si-Si 原子間結合力も弱くなる。図中の [D] の領域は、アドアトムが欠損している。

以上のことから、従来、トンネルコンダクタンスは局所電子状態密度に依存していることが知られていたが、Si-Si 原子間の共有結合力も、局所電子状態密度に強く依存していることを明らかにした。

また、水素が吸着した探針を用いて同様の試料を測定した結果、吸着水素原子と Si ダングリングボンド間にも弱い結合力が働くことを明らかにした。通常の水素結合は、電気陰性度が高い元素と結合し、わずかにプラスに帯電した水素と孤立電子対との間の結合であるが、シリコンと結合した水素と、ダングリングボンド間にも弱い結合力が働くと推定された。

さらに、わずかにプラス、わずかにマイナスに帯電した水素原子間に二水素結合と

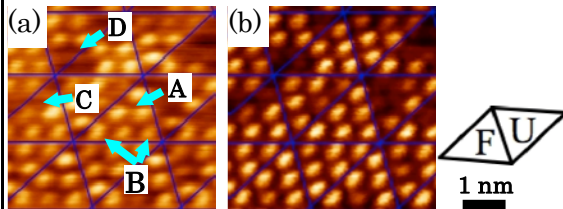


図 4. (a) H-Si(111)7x7 表面の nc-AFM 像.

(b) 同時計測されたトンネル電流像.

走査範囲: 7x7 nm<sup>2</sup>, Δf = -46 Hz,

バイアス電圧: -600 mV

考えられる結合力が観察された。

今後は、水素結合について、より詳細な解析を行う。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Jeong, Y.K., Arai, T. (著者 9 人中 7 番目), Tomitori, M. (著者 9 人中 9 番目), Local interaction imaging by SiGe quantum dot probe, *Current Appl. Phys.*, 査読有, 12, 2012, 581-584  
DOI:10.1016/j.cap.2011.09.005
- ② Arai, T., Gritschneider, S., Tröger, L., Reichling, M., Atomic resolution force microscopy imaging on a strongly ionic surface with differently functionalized tip, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 査読有, 28, 2010, 1279-1283  
DOI:10.1116/1.3511505
- ③ Nishimura, T., Itabashi, A., Sasahara, A., Murata, H., Arai, T., Tomitori, M., Adsorption State of 4,4'-Diamino-p-terphenyl through an Amino Group Bound to Si(111)-7x7 Surface Examined by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 114, 2010, 11109-11114  
DOI:10.1021/jp102976a
- ④ Ansari, Z. A., Arai, T., Tomitori, M., Low-flux elucidation of initial growth of Ge clusters deposited on Si(111)-7x7 observed by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B*, 査読有, 79, 2009, 033302-1-033302-4  
DOI:10.1103/PhysRevB.79.033302
- ⑤ 富取 正彦, 新井 豊子, 走査型プローブ顕微鏡にみる電圧印加のナノ力学的相互作用, *表面科学*, 査読有, 29, 2008, 239-245  
DOI:10.1380/jsssj.29.239

[学会発表] (計 52 件)

- ① Arai, T., Ishikawa, T., Ikeshima, T., Tomitori, M., Non-contact AFM observation of Si(111)-(7x7) terminated with hydrogen, The 6th International Symposium on Surface Science (ISSS6), 2011.12.12, タワーホール船堀(東京都)
- ② Arai, T., Ikeshima, T., Zhang, Y., Tomitori, M., NC-AFM and Force spectroscopy applied to H terminated Si(111)7x7, 14th International

Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy (ncAFM2011), 2011.09.19, Lindau(Germany)

- ③ 西村 高志, 村田 英幸, 笹原 亮, 新井 豊子, 富取 正彦,  $\pi$ 電子系分子で界面制御したシリコン/有機半導体素子の製作と評価, 応用物理学会北陸・信越支部 学術講演会, 2010.11.19, 金沢大学 (石川県)
- ④ Arai, T., Ikeshima, T., Kiyohara, K., Tomitori, M., Nanoscale analysis by combined spectroscopies based on non-contact atomic force microscopy under a bias voltage, 13th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy (ncAFM2010), 2010.08.02, 石川県立音楽堂 (石川県)
- ⑤ Arai, T., Kiyohara, K., Sato, T., Tomitori, M., Surface electron spectroscopy based on nc-AFM with changing bias voltage at closer tip-sample separations, 10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN10), 2009.9.22, Granada Conference Centre (Spain)
- ⑥ Arai, T., Kiyohara, K., Sato, T., Kushida, S., Tomitori, M., From non-contact to atomic scale contact between a Si tip and a Si surface analyzed using an nc-AFM and nc-AFS based instrument, 12th international conference on noncontact atomic force microscopy (ncAFM2009), 2009.8.11, Yale Univ. (USA)
- ⑦ Arai, T., Kiyohara, K., Kushida, S., Tomitori, M., Current-Voltage Characteristics with Staircases of a Si Point Contact between a Si Tip and a Si Substrate, International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T 2008), 2008.7.20, Keystone (USA)
- ⑧ Arai, T., Kushida, S., Kiyohara, K., Tomitori, M., Surface electron spectroscopy based on nc-AFM with changing bias voltage, 11th international conference on noncontact atomic force microscopy (ncAFM2008), 2008.9.16, Hotel Rafael Atocha, Madrid (Spain)

[図書] (計 1 件)

- ① 新井 豊子 (分担執筆), 共立出版「走査型プローブ顕微鏡-正しい実験とデータ解析のために必要なこと-」(責任編集: 重川秀実、吉村雅満、河津璋) 発展編第 10 章「非接触 AFM の発展」, 2009 年, pp.357-363

〔産業財産権〕

○取得状況（計2件）

名称：ポジショニング機構、及び、それを用いた顕微鏡

発明者：富取正彦、新井豊子、中榮穰

権利者：北陸先端科学技術大学院大学

種類：特許

番号：特許第4644821号

取得年月日：2010年12月17日

国内外の別：国内

名称：Positioning mechanism and microscope with the same

発明者：富取正彦、新井豊子、中榮穰

権利者：北陸先端科学技術大学院大学

種類：US patent

番号：US 7,672,048 B2

取得年月日：2010年3月2日

国内外の別：国外（USA）

〔その他〕

ホームページ等

<http://nanophys.w3.kanazawa-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

新井 豊子 (ARAI TOYOKO)

金沢大学・数物科学系・教授

研究者番号：20250235

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

富取 正彦 (TOMITORI MASAHIKO)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアル

サイエンス研究科・教授

研究者番号：10188790

村田 英幸 (MURATA HIDEYUKI)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアル

サイエンス研究科・教授

研究者番号：10345663