

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24340068

研究課題名(和文) 走査型プローブ顕微鏡による2物体接近時のトンネル障壁崩壊に伴う力と電流変化の解析

研究課題名(英文) Scanning probe microscopy analysis of the changes in force and electric current with the collapse of tunneling barrier between two bodies at closer separation

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、独自開発した非接触原子間力顕微鏡/走査型トンネル顕微鏡を活用して2つの物体を接近させ、さらには接触するまで精密に近づけ、2物体間に働く力、および、流れる電流の印加電圧応答と距離依存性を計測した。この結果から、2物体の結合の形成過程におけるトンネル障壁の崩壊の影響を考察した。Si-Siの共有結合では探針試料間に電圧を印加し、表面準位を合わせ、量子力学共鳴状態を作り、共有結合力とトンネル電流の関係を解析した。水素吸着SiアダトムとSi探針原子間で、水素結合を計測し、その1結合の結合エネルギーを見積もった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we measured the force and electric current as well as their dependences on the applied bias voltage and the separation between two bodies, which were brought closer and in contact using a lab-made system of noncontact atomic force microscopy combined with scanning tunneling microscopy. From the obtained results, we discussed the effects of collapse of tunneling barrier during the process of bond formation between them. For the covalent bond between Si atoms, we analyzed the relationship between the strength of the covalent bond and the tunneling current by applying the bias voltage between a tip and a Si sample, while the surface states on both sides were energetically tuned under the bias voltage, leading to a quantum mechanical resonating state. For an H-terminated Si adatom and a Si atom on the tip, we measured the strength of hydrogen bond between them, and evaluated the binding energy of the hydrogen bond.

研究分野：表面科学、ナノ物理学

キーワード：表面・界面 走査型プローブ顕微鏡 トンネル障壁 相互作用力

1. 研究開始当初の背景

近接した2つの金属物体間の「相互作用力」と「トンネル電気伝導」は、トンネル障壁を介した電子の量子力学的共鳴と密接に関連している。摂動理論による近似では、どちらも2物体中の電子の波動関数の重なり（正確にはトンネル行列要素）から求まる。近接から極接近、接触へと移行すると、トンネル障壁の崩壊が進む。すると双方の電子の混合が進み、2物体間の結合力（共鳴によるエネルギーの安定化）と電流（共鳴による空間分布の変化と電圧印加効果）の変化として電子の量子現象が顕在化する。両者の間隔が原子スケールになると、トンネル障壁の崩壊とともに電子状態の混合が進み、電荷移動をともなう結合形成へと変化すると考えられる。図1に概念図を示す。

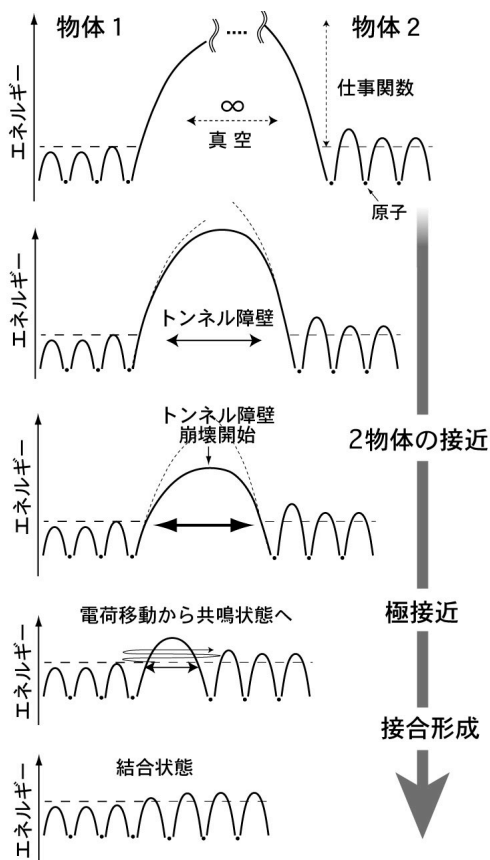


図1. 2物体の接近～接触での両者間の静電ポテンシャルの変化の概念図。

遠方では、仕事関数分のポテンシャルで動きを制限されていた電子が、接近とともに2物体で共鳴的に共有され、結合を形成する。

研究代表者は、2物体としての「走査型プローブ顕微鏡探針」と「試料」に働く力を利用して原子分解能を実現できる非接触原子間力顕微鏡(nc-AFM)を独自に構築し、それを基に電圧印加非接触原子間力顕微鏡/分光法(Bias nc-AFM/S)を開発した。この手法を活用し、印加電圧を掃引しながら探針-試料間に働く引力を計測し、特定印加電圧で引力が急激に増大することを実験的に示した[1]。これは、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のエネルギーを静電的にシフトさせて一致(チューニング)させれば、元来は異なるエネルギーをもつ試料と探針の電子準位を量子力学的に共鳴させられることを示す。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と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[2]。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。探針を試料にさらに接近させながら力と電流の印加電圧に対する応答を計測すれば、2物体間の結合形成の過程やその電子伝導の変化を捉えることができる。両者の表面に源を発する静電ポテンシャルの重ね合わせとしてのトンネル障壁の状態、崩壊過程、それに伴う電荷移動、表面準位間の共鳴と結合形成過程の解明に向けた実験基礎技術が調いつつあった。

[1]. T. Arai and M. Tomitori, Phys. Rev. Lett., 93, 256101 (2004).

[2]. T. Arai and M. Tomitori, Phys. Rev. B, 73, 073307 (2006).

2. 研究の目的

本研究では、独自開発してきたSPMを活用して2つの物体を接近させ、さらには接触するまで精密に近づけ、「2物体間に働く力」および「流れる電流」の印加電圧応答と距離依存性を計測する。その際に引き起こされる両者の間の静電ポテンシャル変化に注目して解析を進め、接触しつつある2物体の結合の形成過程と、その構造および電子物性の変化を明らかにする。両者の間が1nm程度までのときは、その間にトンネル障壁が存在する。両者の間隔が原子スケールになると、トンネル障壁の崩壊が始まる。このトンネル障壁の崩壊過程を、相互作用力の変化、電気伝導の変化から検討し、近接した2物体間の「力」と「電流」の静電ポテンシャルを介した量子的相関を解明する。

3. 研究の方法

(1) Bias nc-AFM/Sを基とした力・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

本研究では、探針先端を試料表面上の原子・分子に接近させつつ印加電圧を掃引し、I探針-試料間の相互作用力、II探針-試料間に流れる電流、IIIエネルギー散逸の印加電圧と探針-試料間距離に対する変化を高感度で同時測定する。とくに、印加電圧に対する力の静電的变化、探針-試料間距離に対する電流変化を解析し、2物体の接触電位差の変化、電荷移動に伴う静電容量結合の変化、共鳴的ピーク引力の出現、見かけのトンネル障壁高さの変化、急激な電気伝導の増大を検出し、探針と試料間の静電ポテンシャルの変化を考察する。その結果を基にトンネル障壁の崩壊開始の兆候を掴み、力の変化と併せて、結合

形成過程を探る。試料表面上の特徴ある原子・分子位置で測定し、結合形成の違いを原子・分子分解能で調べる。本研究の解析のためには、信号系の S/N 比を向上させ、相互作用力・電流計測の空間分解能、および、エネルギー（印加電圧）分解能を向上させる。

①電子回路系のシステムアップ

nc-AFM では、カンチレバーをその固有振動数 f で自励発振させつつ、探針と試料間の相互作用力によって変化する固有振動数のずれ (Δf) を高感度計測する。その信号検出部アンプの周波数帯域を最適化して S/N 比を向上させ、力の検出感度を向上させた。

②高感度力センサーの開発

本研究では、相互作用力、トンネル電流、エネルギー散逸全てを感度良く測ることが求められる。長距離に渡る微弱な信号から、近距離の大きな信号までを測るダイナミックレンジの広さと、近距離で、試料表面への引き込み凝着（ジャンプ ツー コンタクト）を起こさないことが求められる。近距離で引き込み凝着を起こさないためには、(カンチレバーの振幅) \times (バネ定数)が約 100 nN 以上にする必要があるとされている。近距離での信号感度を上げるために振幅を 1nm 以下にするためには、バネ定数が数百 N/m 程度が良いとされている。この要求にこたえるため、近年、音叉型水晶振動子の片方のプロングを固定して、固定されていないもう片方のプロングに探針を形成して力センサーとする qPlus センサーが市販され、普及し始めている。qPlus センサーは、2000 N/m 程度のバネ定数を持ち、小振幅で種々の試料表面の原子分解能像取得に成功している。しかし、qPlus センサーは、音叉形状元来の Q 値が高い形状を崩している。本研究では、市販の音叉型水晶振動子をベースに、力センサーとして探針および電極を形成しても Q 値を悪化させない、音叉形状の力センサー；再調律力センサー (retuned fork sensor) を開発した。

(2) 探針の調整

相互作用力、トンネル電流、エネルギー散逸同時測定実験には、試料に合わせて、種々の探針材料を原子レベルで先鋭化しなくてはならない。我々は、 piezo 抵抗型 Si カンチレバーに形成されている Si 探針の原子レベル先鋭化技術を有しており、この清浄 Si 探針および、水素終端 Si 探針を、本研究でも用いる。また、独自開発の再調律力センサーには、種々の先鋭探針を形成できる。探針材料として、タングステン、シリコン、および、タングステン酸化物針状結晶を検討した。

①Si[111]探針の作製

市販の Si カンチレバーに形成されている Si 探針は[100]方位を向いている。Si[100]方位の先端は結晶学的に安定に 1 原子を残すことはできず、微小な(100)面が形成される。そこ

で、Si(110)ウエハーから長手方向が[111]になるように 0.3x0.3x5 mm のロッドを切り出し、Si[111]方向の先鋭化探針作成を試みた。フッ酸使用の危険性に配慮し、フッ酸を使用せずに種々の酸、アルカリ溶液による異方性・等方性エッチングを試みたが、原子レベルまでの先鋭化はできなかった。

②タングステン酸化物針状結晶の作製

タングステン探針の加熱処理過程で、タングステン酸化物針状結晶が成長することを見いだした。そこで、真空チャンバー内で、ある程度先鋭化させたタングステン探針先端にタングステン針状結晶を成長させることを試みた。

(3) 相互作用力、トンネル電流、散逸エネルギー同時測定と解析

独自開発した、電流同時計測可能な超高真空(UHV) nc-AFM を用いた。探針は、清浄 Si、水素吸着 Si を用い、試料は Si(111)7x7 再構成表面、微量水素吸着 H:Si(111)7x7 表面、アンモニア解離吸着 Si(111)表面を用いた。

4. 研究成果

(1) 再調律力センサー

図 2 に再調律力センサーの作製工程を示す。音叉形状は 2 本のプロングが逆位相で振動することにより、固定部での外部へのエネルギー散逸が少なく、振動の Q 値が非常に高い。Nc-AFM では、周波数変調(FM)法により周波数検波するため、Q 値が高いほど感度が高い。qPlus センサーが開発される前から、音叉型形

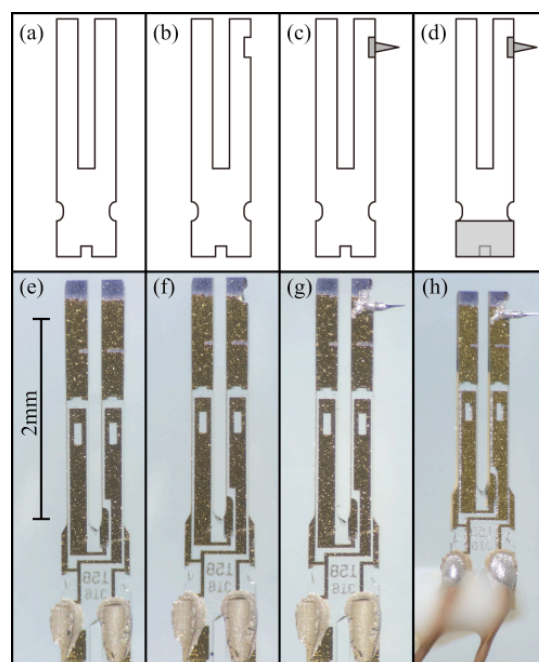


図 2. 再調律センサーの作製工程。

(a)音叉型水晶振動子概観図。(b)片方のプロングに小さくノッチを削る。(c)先鋭化探針をノッチ近くに接着。(d)水晶振動子の下部を基板に固定。(e)-(h)は(a)-(d)の実物写真。

状の力センサーの開発がされてきたが、探針を付けることにより、Q 値が下がり、かつ、引力相互作用を受けるとさらに Q 値が悪化してしまうため、高感度検出はできないとされてきた。本研究では、探針および接着剤の加重と同程度のノッチを入れることにより探針を付けても 2 本のプロングの共振周波数を同じ（チューニングされた状態）にし、Q 値を元の音叉と同程度まで回復させた。これにより、2 本プロング型の水晶振動子力センサーを用いて初めて nc-AFM 像で原子分解能観察に成功した（図 3）。

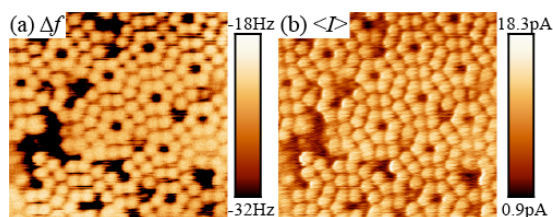


図 3. Si (111) 7x7 再構成表面の高さ一定モード (a) nc-AFM 像 (周波数シフト像) と同時計測された (b) トンネル電流像。サンプルバイアス: 2 V. 走査範囲: 10x10nm.

(2) タングステン酸化物針状結晶の作製

nc-AFM 探針の基体として電解研磨により先端を先鋭化したタングステン線 (ϕ 0.1mm) を用いた。高分解能走査型電子顕微鏡 (SEM S-5200: 日立ハイテクノロジーズ) 用の試料ホルダーに加熱配線を施したタングステン酸化物成長機構を作製し、タングステン酸化物の成長を SEM でその場観察した。図4に基体温度を変化させて成長させたタングステン酸化物結晶の SEM 像を示す。基体温度が 650 °C では成長物は粒状に、700–800 °C では直径数十 nm のワイヤ形状に、950 °C ではロッド状および板状になった。EDX および、透過型電子顕微鏡 (JEM-ARM200F) による解説パターン解析の結果、これらはタングステン酸化物であることが確認できた。透過電子線回折によると、800 °C で成長させた場合、30 nm ϕ より太いナノワイヤは $W_{18}O_{49}$ であった。一方、30 nm ϕ より細いナノワイヤからは明瞭な回折パターンが得られず、単結晶として成長していないことが分かった。

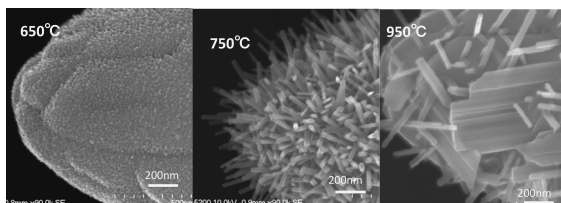


図 4. 基体温度を変えて成長させたタングステン酸化物の SEM 像。

(3) Si-Si 共有結合

清浄な Si 探針を用いて、Si (111) 7x7 再構成表面の nc-AFM 観察をした後、原子像が見えた探針高さを維持したまま探針をコーナーア

ドアトム上に配置する。探針をこの位置で固定し、探針試料間バイアス電圧を掃引して周波数シフト (Δf) と時間平均トンネル電流 ($\langle I \rangle$) を同時取得した (図 5)。この結果から、バイアス電圧が -0.5 V の時に、探針と試料の表面準位が一致し、量子力学的共鳴が起こり Si-Si の共有結合が形成されることが分かった。次に、試料バイアス電圧を -0.5 V にして、探針を試料から離しながら Δf と $\langle I \rangle$ を同時取得した (図 6)。ここで得られた $\Delta f - z$ カーブから、長距離引力成分を引き近距離結合成分を、Sader 法により力の次元に変換し、図 7 に示した。P. Jelinek らの計算[3]によると、2 物体の表面準位が一致し、共鳴状態にある時は、電流 I は力 F の 2 乗に比例し、共鳴状態にないときは、電流 I は力 F に比例する。今回の実験は共鳴状態にあるので、電流 I は力 F の 2 乗に比例すると予想したが、図 7 から時間平均電流は力の 3.5 乗に比例していた。この理論との不一致を現在考察している。

[3] P. Jelinek, et al., J.Phys. C. M. **24** (2012) 084001

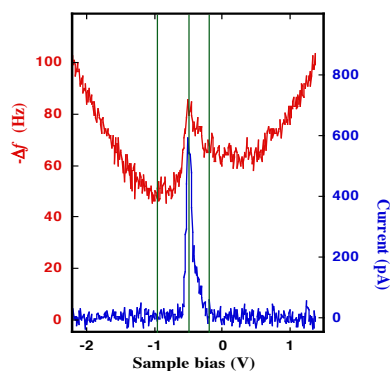


図 5. 周波数シフトと時間平均トンネル電流のバイアス電圧依存性。Si 探針は積層欠陥半単位胞中のコーナーアトム上。

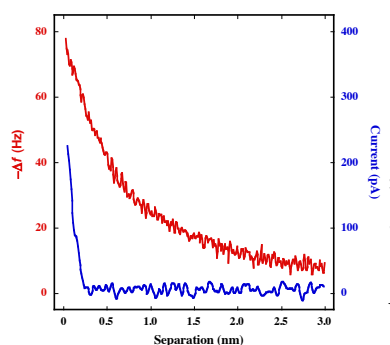


図 6. 周波数シフトと時間平均トンネル電流の探針試料間距離依存性。サンプルバイアス: -0.5 V.

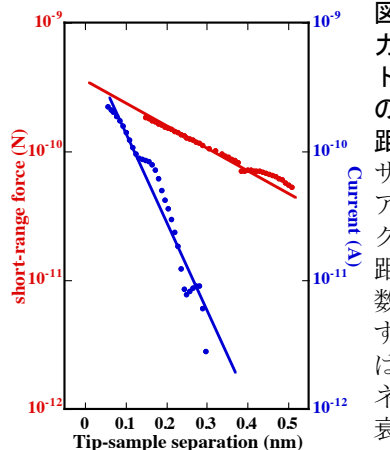


図 7. 近距離引力と時間平均トンネル電流の探針試料間距離依存性。サンプルバイアス: -0.5 V. グラフから、近距離引力を指数関数で近似すると、減衰長は 4 nm⁻¹、トンネル電流の減衰長は 14 nm⁻¹ である。

(4) アンモニア解離吸着 Si(111)表面の近距離引力(水素結合力)

アンモニアガスを Si(111)7x7 再構成表面に暴露すると、NH₂とHが解離して、アドアトムと、近接するレストアトムに吸着する。アドアトムに吸着する NH₂とHの比は同程度である [4, 5]。NH₂とHがそれぞれアドアトム上に吸着した場合の吸着模式図を図8に示す。HはSiアドアトムから垂直方向に1.5 Åの位置に、NH₂基はNがSiアドアトムから垂直方向に結合している。微量のアンモニアガスを解離吸着させた Si(111)7x7 表面を清浄 Si 探針で nc-AFM 観察した。STM や、従来の nc-AFM 観察では NH₂やHが吸着した Si アドアトムは、構造高さ的には Si よりも高いが、凹んだ欠陥として観察されることが報告されている。本研究では、ある条件で、NH₂やHが吸着した Si アドアトムが Si アドアトムよりも高く観察された(図9)。図9中の2つの矢印で示した欠陥上で、 Δf -z カーブを取得し、Sader

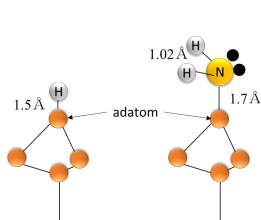


図8. Si(111)7x7 アドアトム上のHとNH₂の吸着模式図(断面図)。

オレンジのボールはSi原子、黒丸はローンペアの電子を表している。図の上が、基板から鉛直方向。

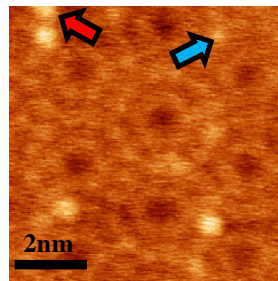


図9. Si(111)7x7 アンモニア解離吸着表面の nc-AFM 像。

サンプルバイアス: -0.1 V. この時トンネル電流は検出できなかった。

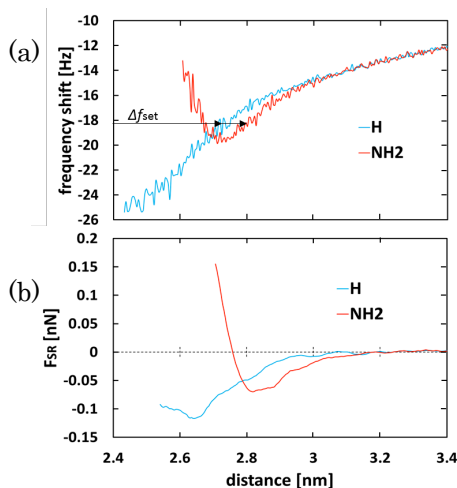


図10. (a)H吸着基とNH₂吸着基上の Δf -z 曲線と(b)近距離引力と探針試料間距離の関係。

線の色は図9中の矢印の色に合わせた。(a) Δf setは図9を取得した Δf の設定値。これからも赤矢印の欠陥がより高く画像化されていることが分かる。

法により近距離引力のみを力の次元に変換した(図10)。図9でより高く観察されている赤矢印の欠陥は大きな吸着基であるNH₂であり、僅かに高い青矢印の欠陥はH吸着基であると推定した。近距離引力と距離の関係をモースポテンシャルとして1結合あたりの結合エネルギーを解析した結果、H吸着基は、 3.2×10^{-20} J、NH₂吸着基上では 1.3×10^{-20} Jであった。これらは、水素が介在する一種の水素結合であると考えられる。

[4] I.K.Cho, Y.K. Kim, H.W. Yeom, Phys. Rev. B, **73**, 115328(2006).

[5] Myung-Ho Kang, Phys. Rev. B, **68**, 205307(2003).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

① Toyoko Arai, Masashi Koshioka, Kouhei Abe, Masahiko Tomitori, Ryohei Kokawa, Masahiro Ohta, Hirofumi Yamada, Kei Kobayashi, and Noriaki Oyabu, "Atom-resolved analysis of an ionic KBr(001) crystal surface covered with a thin water layer by frequency modulation atomic force microscopy", *Langmuir*, **31** (13), 3876–3883 (2015). 査読有
DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00087

② Hiroaki Ooe, Tatsuya Sakuishi, Makoto Nogami, Masahiko Tomitori, and Toyoko Arai, "Resonance frequency-retuned quartz tuning fork as a force sensor for noncontact atomic force microscopy", *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 043107 (2014). 査読有
DOI: 10.1063/1.4891882

[学会発表](計41件)

① 稲村 竜、坂野 友樹、富取 正彦、新井 豊子、非接触原子間力顕微鏡による Si 探針上の水素終端膜によるエネルギー散逸量への影響、第62回応用物理学会春期学術講演会、2015年3月11日~14日、東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

② 坂野 友樹、富取 正彦、新井 豊子、非接触原子間力顕微鏡/力分光法による NH₃ 反応 Si(111)-(7x7)表面上の NH₂ と H 吸着基の判別、第62回応用物理学会春期学術講演会、2015年3月11日~14日、東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

③ T. Arai, Y. Sakano, R. Inamura, M. Tomitori, "Force spectroscopy of an NH₃-reacted Si(111)-(7x7) surface by non-contact AFM with different tip states", 22nd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy

(ICSPM22), 2014年12月11日～2014年12月13日, 熱川ハイツ(静岡県東伊豆町)

- ④ 永島一樹, 富取 正彦, 新井 豊子, SPM 探針への応用に向けたタングステン酸化物の針状結晶成長法、第75回応用物理学会秋期学術講演会、2014年09月17日～2014年09月20日、北海道大学札幌キャンパス(北海道札幌市)
- ⑤ 坂野 友樹, 富取 正彦, 新井 豊子, 非接触原子間力顕微鏡/力分光による微量 NH₃ を反応させた Si(111)-7x7 表面の電子状態解析、第75回応用物理学会秋期学術講演会、2014年09月17日～2014年09月20日、北海道大学札幌キャンパス(北海道札幌市)
- ⑥ Toyoko Arai, Yuki Sakano, Masahiko Tomitori, “Atomic contrast change of NH₃ reacted Si(111)-7x7 surfaces observed by non-contact atomic force microscopy”, The 17th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2014年08月04日～2014年08月08日, つくば国際会議場(茨城県つくば市)
- ⑦ Hiroaki Ooe, Tatsuya Sakuishi, Makoto Nogami, Masahiko Tomiotri, Toyoko Arai, “Two-prong type force sensor based on a quartz tuning fork for nc-AFM”, The 16th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2013年08月05日～2013年08月09日, Maryland, USA.
- ⑧ Toyoko Arai, Toshiaki Ishikawa, Yuki Sakano, Hiroaki Ooe, N. Okabayashi, M. Tomitori, “Decrease in electrostatic force in a tunneling region detected by nc-AFM/STM”, The 16th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2013年08月05日～2013年08月09日, Maryland, USA.
- ⑨ 石川 稔景、池島 達弥、新井 豊子、富取 正彦、nc-AFM による相互作用力と表面電子状態の相関の検討、日本物理学会2012年秋季大会、2012年9月28日、横浜国立大学(神奈川県横浜市)
- ⑩ Toyoko Arai, Toshiaki Ishikawa, Tatsuya Ikeshima, Masahiko Tomitori, “Relationship between force and current on resonance state between a Si tip and Si(111)7x7”, The 15th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2012年7月2日, Cesky Krumlov, Czech Republic.

[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