

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656027

研究課題名(和文)非線形誘電率顕微鏡を用いた原子双極子モーメントの可視化と原子種の同定

研究課題名(英文)Visualization of atomic dipole moment and identification of atomic species by using scanning nonlinear dielectric microscopy

研究代表者

長 康雄(Cho, Yasuo)

東北大学・電気通信研究所・教授

研究者番号：40179966

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では非接触走査型非線形誘電率顕微鏡の高機能化・高性能化を図り、それを用いて様々な材料の原子分解能計測を行い、原子種の同定も併せて行える事を目的とし、走査型非線形誘電率ポテンシオメトリの発明・開発、Si(111)面上で水素吸着サイトの同定、Si(100)面で酸素吸着サイトの同定と吸着のモデルの推定を行った。更にSiC上に作製されたグラフェンのバッファ層とSiC間の界面状態を原子レベルで明らかにした。また限られたサンプル種ではあるが、原子種の同定及びそれらの基板との結合状態を明らかにする成果を得た。

研究成果の概要(英文)：In this study, aiming the identification of atomic species by developing a highly functionalized and high performance scanning nonlinear dielectric microscopy (SNDM), we performed atomically resolved measurement for several materials. We measured hydrogen adsorbed Si(111) surface and oxygen adsorbed Si(100) surface and succeeded to identify the adsorption site and to determine atomic structure of the site. We newly invented a new atomically resolved potentiometry named scanning nonlinear dielectric potentiometry (SNDP). Using this SNDP, we revealed the electronic state of interface between graphene and SiC substrate. These results show that SNDM and SNDP have a great potential to identify atomic species on the surface of condensed matter and their bonding state to substrates.

研究分野：誘電体工学

キーワード：走査型非線形誘電率顕微鏡 走査型非線形誘電ポテンシオメトリ 原子双極子モーメント

### 1. 研究開始当初の背景

走査型トンネル顕微鏡(STM)や非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)は固体表面原子をリアルスペースで観測できる画期的装置であるが、観測している原子種を一般には同定できない。唯一の例外が NC-AFM を用いて Si,Pb,Sn の混合している系でシリコンチップと各原子の間に働く力の違いを理論的、実験的に明らかにすることにより、各原子を同定している報告があるのみである。この研究成果は画期的なものであるが、実際にはめから構成原子の種類とその割合が分かっており、特殊才能を持つ実験者による NC-AFM のオペレーションと、高級な理論的計算も併せて行わなくてはならないなど、そのハードルは極めて高く現実に一般の研究者が原子同定を行うことは不可能である。

また各原子が表面で待つ原子双極子モーメントの観測が直接行えるプローブ顕微鏡技術は無かった。このような背景の中、本研究者らは、まだが誘電計測により固体材料表面の分極及び凹凸が原子スケールで観測できる非接触型走査型非線形誘電率顕微鏡(NC-SNDM)の開発に成功した。

本顕微鏡は原子双極子モーメントを直接観測している可能性が非常に高く、その結果原子種の簡単な同定にも大きな可能性を持っている。

### 2. 研究の目的

本研究では上記 NC-SNDM を用いて様々な材料の原子分解能計測を行い、計測材料表面での構成元素の凹凸と原子双極子モーメントを同時観測できる技術を確実なものとし、更に計測結果を分析できる技術を新たに構築する。これらの結果を進展させ、原子種の同定も同時に行える方法を確立する。

### 3. 研究の方法

今回の研究目的を達成するため、まず既存のアナログ走査方式の超高真空走査型非線形誘電率顕微鏡をデジタルコントロール方式に変更し、アトムトラッキングができる顕微鏡に改造する。その結果単一原子上で様々な次数の非線形誘電率信号が得られるようになる。

次に元素を吸着させたサンプルを用い吸着元素を原子毎に区別し、吸着サイトの双極子モーメントの違いによる分類を行う。

原子双極子モーメントのみが発生するポテンシャルを原子分解能で分別的に定量的に測定する新計測法を開発する。

これらの成果を応用し、幅広い材料の原子双極子モーメントの測定を行う。更にこれを進展させ NC-SNDM ならではの特長を生かした原子双極子モーメントの計測から界面の原子状態の同定まで一貫して行える全く新しい計測法の確立を行う。

### 4. 研究成果

(1) NC-SNDM は高次非線形誘電計測から原子の位置を検出し更に最低次非線形誘電計測で誘電分極(今回議論する領域では原子双極子モーメント)を計測するが、今回は特に一つの原子を特定して非線形誘電率信号を取得できるようにするためにこのため既存のアナログ式顕微鏡コントローラをデジタル化する改造を行った。この結果プローブチップをベクトルスキャンできるようにした。上で整備した、デジタル方式でプローブチップの位置を任意にコントロールできる超高分解能・走査型非線形誘電率顕微鏡に、計測中の画像のドリフトの抑制並びに単一原子の長時間観測のためのアトムトラッキング法技術を付加した。

(2) 超高真空・高分解能・走査型非線形誘電率顕微鏡を用い、まずその性能評価のため、水素を付加した Si(111)面  $7 \times 7$  構造を作製しその表面の観測を行った。その結果、Si アドアトム上のダングリングボンドに水素原子を吸着しこれによりアドアトム周辺の電荷分布が対称となりアドアトム上の双極子モーメントが消失した。これを実証した結果が図1であり、同図(a)より水素吸着が起ころっても  $\epsilon(4)$  信号がその起源である凹凸像には大きな変化は見られず総ての  $7 \times 7$  構造のアドアトムが観測されているが、同図(b)の  $\epsilon(3)$  による双極子モーメント像では水素が吸着したアドアトムの双極子モーメントがほぼ0となっていることが分かる。以上のように、単一原子の原子双極子モーメントの変化を実験的に検証した。

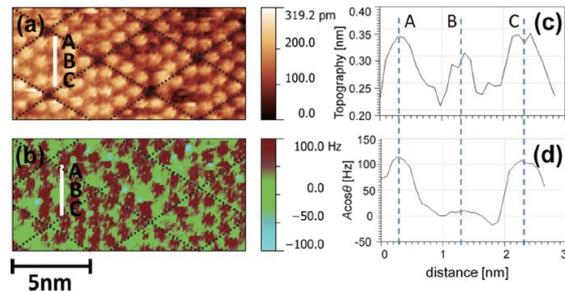


図1 水素原子吸着 Si(111)面  $7 \times 7$  構造の(a)凹凸像と(b)双極子モーメント像.(c)凹凸像のラインプロファイル(d)双極子モーメント像のラインプロファイル。

また平均トンネル電流と双極子モーメント信号が関連あることを見出した。

(3) 上記の基礎研究を受けて NC-SNDM をベースにした表面電位の定量的測定手法(Scanning Nonlinear Dielectric Potentiometry:SNDP)を提案し、その有効性を Si(111)-( $7 \times 7$ )表面における形状像と表面電位像の同時観察により実証した。本手法は、容量の電圧依存性を純電氣的に測定す

る SNDM の特徴を活かした方法であり、静電的な力勾配の検出をベースとして接触電位差を定量化している既存の KPFM と異なり、表面双極子に由来する局所表面電位を定量できるユニークな手法として発展させられる可能性を示した。

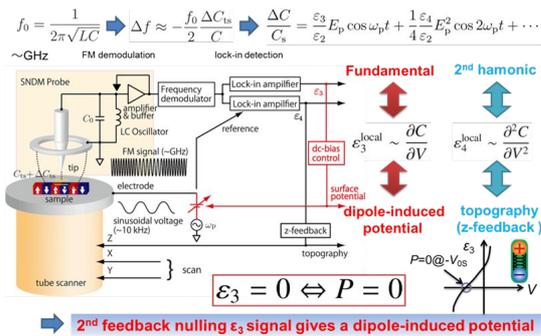


図2 SNDP の動作原理

(4) SNDP の新領域への応用として、次世代の超高速電子デバイスなどへの応用を目指して近年盛んに研究されているグラフェンの評価に関する研究を開始した。

4H-SiC(0001)基板上に形成された単層グラフェンの原子分解能像を得ることに成功すると同時に、新規手法 SNDP を適用し、形状像と表面電位分布の同時観察にも成功した(図3参照)。

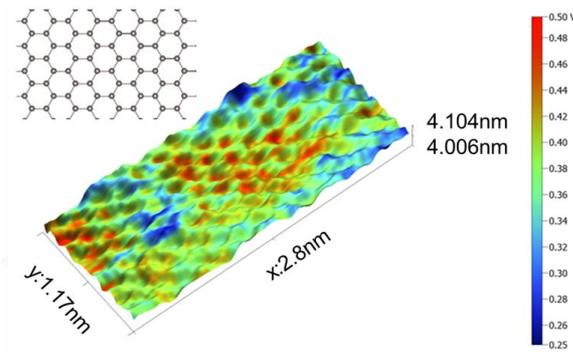


図3 新開発 SNDP を用いた 4H-SiC(0001)上のグラフェンの原子分解能表面電位像(形状に重ねて表示)

更に水素インターカレートした同グラフェン/SiC 界面を研究し、水素インターカレーションすると界面基板 バッファ層間の共有結合が切れ、界面の双極子モーメントを失い表面電位が 0 になる事及び SiC 基板からの拘束がなくなり Si-C 結合距離ほど表面の単

層グラフェンが浮き上がり平坦になる事など多くの重要な発見した。

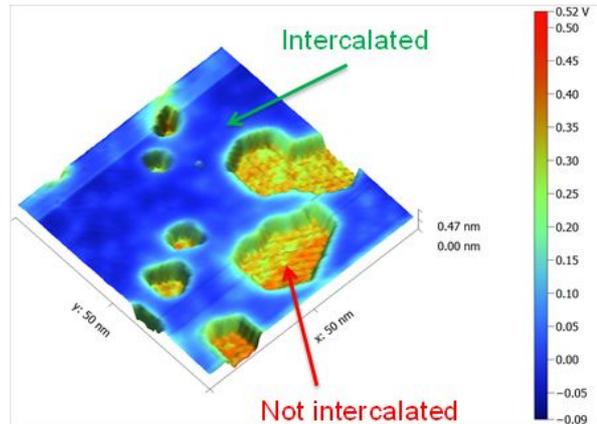


図4 SNDP を用いた水素インターカレートしたグラフェン/SiC の表面電位像(形状に重ねて表示)

(5)また、走査型非線形誘電率ポテンシオメトリ法(SNDP)の理論解析を行い本手法が KPFM とは異なり、双極子モーメント由来の電位だけに感度があり、表面電荷や、接触電位差(CPD)には影響を受けないことを明らかにした。(表1)

	KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy)	SNDP
feedback	electrostatic force $E_{gap} = 0$	capacitance variation $P = 0 (\partial C/\partial V \text{ or } \epsilon_3 = 0)$
dipole sensitive	Yes	Yes
fixed charge sensitive	Yes	No
CPD sensitive	Yes	No

表1 KPFM と SNDP の検出可能物理量の比較

(6)最後に酸素吸着 Si(100)面の観測を行い、酸素が吸着したサイトが発生する双極子モーメント像と凹凸像(共に原子分解能)から酸素の吸着の仕方が明らかに出来た。これは原子種の同定につながる成果である。

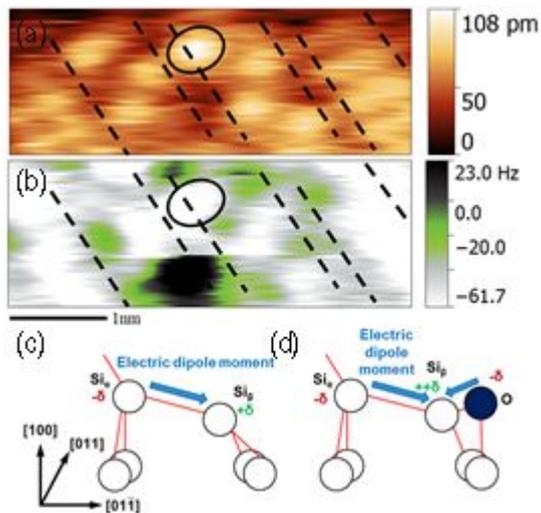


図5 酸素吸着 Si(100)-(2x1)表面の NC-SNDM 像.(a)凹凸像(b)双極子モーメント像(c) 酸素吸着前のダイマーのモデル . (d)酸素吸着後のダイマーのモデル .

#### 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 10 件)

R. Takahashi, Y. Cho, M. Lippmaa: " Interfacial capacitance between a ferroelectric Fe3O4 thin film and a semiconducting Nb:SrTiO<sub>3</sub> substrate ", J. Appl. Phys., 査読有, Vol.117, 2015, 14104.-1-10  
DOI: 10.1063/1.4905384

Satoshi Inoue, Tomoki Ariga, Shin Matsumoto, Masatoshi Onoue, Takaaki Miyasako, Eisuke Tokumitsu, Norimichi Chinone, Yasuo Cho, Tatsuya Shimoda, " Investigation of solution-processed bismuth-niobium- oxide films ", J. Appl. Phys., 査読有, Vol.116, 2014, 154103-1-6  
DOI: 10.1063/1.4898323

Kohei Yamasue, Masayuki Abe, Yoshiaki Sugimoto, Yasuo Cho: " Atomic-dipole -moment induced local surface potential on Si(111)-(7x7) surface studied by non-contact scanning nonlinear dielectric microscopy ", Appl. Phys. Lett., 査読有, Vol.105, 2014, 121601-1-5  
DOI: 10.1063/1.4896323

Masataka Suzuki, Kohei Yamasue, Masayuki Abe, Yoshiaki Sugimoto, Yasuo Cho: " Improved study of electric dipoles

on the Si(100)-2x1 surface by non-contact scanning nonlinear dielectric microscopy ", 査読有, Vol.105, 2014, 101603-1-3  
DOI: 10.1063/1.4895031

N. Chinone, T.Nakamura, Y. Cho: " Cross-sectional dopant profiling and depletion layer visualization of SiC power double diffused metaloxide-semiconductor field effect transistor using super-higher-order nonlinear dielectric microscopy ", J. Appl. Phys., 査読有, Vol.116, 2014, 084509-1-7  
DOI: 10.1063/1.4893959

Seungbum Hong , Sheng Tong , Woon Ik Park , Yoshiomi Hiranaga , Yasuo Cho, Andreas Roelofs; " Charge gradient microscopy ", Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 査読有, Vol.111,2014, 6566-6569  
DOI: 10.1073/pnas.1324178111

Yasuo Cho: " Electrical conduction in nanodomains in congruent lithium tantalate single crystal ", Appl. Phys. Lett., 査読有, Vol.104,2014  
DOI: 10.1063/1.4863754

Daisuke Mizuno, Kohei Yamasue, Yasuo Cho: " Atomic dipole moment distribution on a hydrogen-adsorbed Si(111) - (7x7) surface observed by noncontact scanning nonlinear dielectric microscopy ", Appl. Phys. Lett., 査読有, Vol.103, 2013, 101601-1-5  
DOI: 10.1063/1.4820348

Kohei Yamasue, Yasuo Cho: " Simultaneous measurement of tunneling current and atomic dipole moment on Si(111)-(7x7)surface by noncontact scanning nonlinear dielectric microscopy " J. Appl. Phys., 査読有, Vol.113,2013, 014307-1-8  
DOI: 10.1063/1.4772705

Koichiro Honda, Yasuo Cho: " Scanning nonlinear dielectric microscopy observation of accumulated charges in metal-SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si flash memory by detecting higher-order nonlinear permittivity ", Appl. Phys. Lett., 査読有, Vol.101,2012, 242101-1 -5  
DOI: 10.1063/1.4769352

[学会発表](計 8 件)

Kohei Yamasue, Hirokazu Fukidome, Kazutoshi Funakubo, Maki Suemitsu,

Yasuo Cho: " Comparative Study on Pristine and Hydrogen-Intercalated Graphene on 4H-SiC(0001) Surface Using Noncontact Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy " , 2014 MRS fall meeting (Boston, U.S.A.), Dec. 2 2014

Masataka Suzuki, Kohei Yamasue, Masayuki Abe, Yoshiaki Sugimoto, Yasuo Cho: " Simultaneous Observation of Topography and Electric Dipole Moments on Si(100)-2×1 Surface Using Non-Contact Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy, 2014 MRS fall meeting (Boston, U.S.A.), Dec. 1 2014

Kohei Yamasue, Yasuo Cho: " Surface potentiometry based on scanning nonlinear dielectric microscopy " NC-AFM 2014 (Tsukuba, Japan), Aug. 6 2014

Kohei Yamasue, Masayuki Abe, Yoshiaki Sugimoto, Yasuo Cho: " Site Specific Measurement of Atomic Dipole Moment Induced Local Surface Potentials on Si(111)-(7×7) Surface by Noncontact Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy, 2013 MRS fall meeting (Boston, U.S.A.), Dec. 5 2013

Norimichi Chinone, Takashi Nakamura, Yasuo Cho: " High Resolution Visualization of Carrier Distribution in SiC-MOSFET Using Super-Higher-Order Nonlinear Dielectric Microscopy " , 2013 MRS fall meeting (Boston, U.S.A.), Dec. 4 2013

Kohei Yamasue, Daisuke Mizuno, Yasuo Cho: " Bias voltage dependence of atomic dipole moment and topography on hydrogen-adsorbed Si(111)-(7×7) surface studied by noncontact scanning nonlinear dielectric microscopy " , NC-AFM 2013 (College Park, Maryland, U.S.A.), Aug. 7 2013

Daisuke Mizuno, Kohei Yamasue, Yasuo Cho: " Non-contact Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy Studies of Atomic Dipole Moments on Hydrogen-adsorbed Si(111)-7×7 Surface " , 2012 MRS fall meeting (Boston, U.S.A.), Nov. 28 2012

Kohei Yamasue, Yasuo Cho: " Simultaneous imaging of current and local dipole moments of Si(111)-(7×7) surface by noncontact scanning

nonlinear dielectric microscopy " , 15th International Conference on non-contact Atomic Force Microscopy (Cesky Krumlov, Czech Republic), July 2 2012

[図書](計2件)

Shin-ichiro Kobayashi, Yasuo Cho: SMITHERS RAPRA TECHNOLOGY LTD., Innovative Graphene Technologies: Evaluation and Applications Volume 2, 2013, pp. 27-90

長 康雄, オーム社, マイクロビームアナリシス・ハンドブック, 2014, 221

[その他]

ホームページ等

[http://www.tsc-web.jp/salon/Alaysis\\_Saloon\\_7\\_SNDM.pdf](http://www.tsc-web.jp/salon/Alaysis_Saloon_7_SNDM.pdf)

<http://www.d-nanodev.riec.tohoku.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

長 康雄 (CHO, Yasuo)

東北大学・電気通信研究所・教授

研究者番号：40179966