

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600017

研究課題名(和文) 応力印加REM-AFMホルダーの開発と歪と誘電特性の解明

研究課題名(英文) Study of surface physical properties using newly-built REM-AFM holder with strain force applying system

研究代表者

内藤 賀公(Natioh, Yoshitaka)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90362665

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体表面に発現するマクロな応力場が原子構造やその結合状態、電荷秩序にどのような影響を与えるのかを解明するために、超高真空電子顕微鏡内で駆動し、試料に応力場を加えることができる原子間力顕微鏡特殊ホルダーを開発した。その結果、AFM探針が試料表面に近づいた時の反射電子顕微鏡像の取得に成功した。また、表面の結合状態(弾性状態)を原子スケールで空間的に取得する技術(多周波数モード原子間力顕微鏡法)や表面電荷状態を高感度に取得する技術(新しいケルビンプローブ力顕微鏡法)の開発に成功した。これらの技術を駆使して、表面のマクロな応力場が原子構造や表面物性にどのような影響を与えるのかを解明する。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate the correlated changes of the atomic bonding state and electronic state of a surface when applying the macroscopic strain field on it, I specially designed and produced the atomic force microscopy holder working in an electron microscope, which equipped with the strain force applying system. I successfully imaged the gap between an AFM tip and a Si(111) surface by reflection electron microscopy. In addition, I developed useful techniques for probing the individual atomic bonding state of the surface spatially and acquiring surface electron charge state with high sensitivity.

研究分野：表面界面

キーワード：表面界面物性 走査プローブ顕微鏡 電子顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

固体表面はバルクとは異なり本質的に応力場が存在し、原子の結合状態や表面物性に影響を与えている。殊に、表面に存在する結晶欠陥、不純物やステップの近傍では局所的な構造変化があるため歪場が集中しており、原子結合状態や電子の軌道状態が変化し、そこに発現する磁性や電気伝導特性(マルチフェロイック物性)は劇的な変化を受けるとされている。したがって固体表面の応力場を原子スケールで観測し、制御することは固体表面に発現する新奇な物性を理解するために重要である。

しかし、応力場と表面物性変化との関係を原子スケールで捕らえる研究は実験的には平均化されたサブマイクロスケールの長距離秩序を捕らえる手法(例えばX線、中性子、電子線散乱による解析)でしかなくない。こういった興味深い短距離物性秩序を明らかにするための有力な研究手段、つまり、原子スケールで応力場と原子の結合状態や電子状態を計測する技術は未開拓であった。

## 2. 研究の目的

固体表面に生じている応力や歪場を観測し、さらに表面の原子構造や原子の結合状態や電荷分布にどのように影響を与えているのかを観測することは、固体表面の原子スケールの新規な物性発現の機能解明において重要である。

本研究では、超高真空電子顕微鏡内で駆動する原子間力顕微鏡特殊ホルダーを開発し、試料表面に発現する応力歪場を反射電子顕微鏡法と原子間力顕微鏡法(AFM)により同時観察し、マクロな応力場が原子構造やその結合状態、電荷秩序にどのような影響を与えるのかを解明することを目的とした。また、試料表面に引張応力印加機構を導入し、試料表面に引張応力場を発生させたときの応力歪場の変化に対して、原子構造とそのそれら表面物性状態がどのように変化するのかを明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1)電子顕微鏡用 AFM ホルダーの作製

本研究では、原子間力顕微鏡を組み込んだ電子顕微鏡ホルダーを作製する。扱う試料は電子顕微鏡の狭いポールピースギャップ(約3mm)内に組み込まなくてはならず、AFMユニットの小型・軽量化、高剛性化を追求し、さらに超高真空電子顕微鏡チャンバー内で通電加熱清浄化できる機構を装備させたホルダーの作製を行った。

また、AFMの力センサーには自己検出型のピエゾ抵抗カンチレバーを用いた。一般に広く用いられている光てこ方式AFMとは異なり、レーザーやフォトディテクターなどの光学機器を導入したり、光学系の位置合わせが不要であり、電子顕微鏡内の限られた空間での使用に優れている。

また、反射電子顕微鏡により試料を観察するためには試料からの反射電子線が電子顕微鏡の光軸合うように試料を傾けなければならない。そのための試料を傾斜可能なホルダーを設計・製作した。

短冊形の試料をホルダー内に保持して、一軸引張応力発生機構を導入した。具体的には楔型の治具(石英製)を試料背面から押し当てる機構を装備する。これによって5%程度までの引張応力を試料表面に発生させることができる。

### (2)電子顕微鏡用ホルダーの特性評価

ホルダー製作後は、まずホルダーの機械的な性能を標準試料の原子分解能観察により評価する。また、電子線はAFM観察において、付加的な相互作用力を与えると考えられる。そこで電子線による影響を低減するための条件やバイアス電圧の印加などによりREMとの同時観測においてAFM原子分解能が得られる条件を探る。なお、標準試料としてはシリコン(Si(111))の清浄表面を使用する。

### (3)表面歪場のREM-AFM同時観測。

試料表面には結晶欠陥や転位から生じる応力歪場が存在する。REMはサブマイクロスケールで広がる $10^4$ 程度の歪場を検出可能であるため、応力歪場の位置を同定できる。歪場付近での原子スケールの弾性特性(結合状態)は多周波数モードAFM法を用いて観測する。これら応力歪場に対する原子結合状態との関係を解明する。

### (4)応力歪場印加による表面歪場変化のREM-AFM観察。

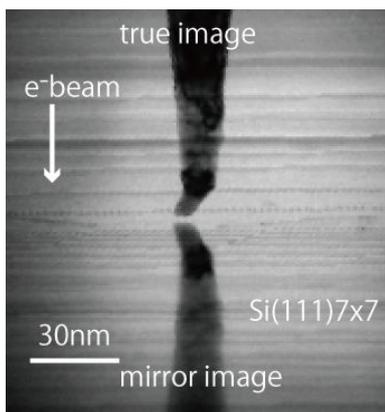
応力印加機構を使用して、アルミナ薄膜( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ )試料表面に引張応力を発生させる。この引張応力が試料表面でどのように緩和されるか、また結晶欠陥や転位から生じる歪がどのように変化するかREM観察する。それと同時にAFM観察を行い、原子構造の変化や弾性状態の変化をあわせて観測し、応力歪場印加に対する表面歪場の変化をサブマイクロスケールと原子スケールで解明する。

### (5)応力歪場印加による表面物性変化のAFM観察

AFMを応用した表面電位を測定するKPFMを改良し、表面の局所電位や電荷分布を高感度(エネルギー分解能が数meV)に捕らえることの出来る新しいケルビンプローブ力顕微鏡法を開発する。この技術を装備し、試料表面の電荷分布状態、電荷移動に伴うポテンシャルの変化や電子状態を高感度に観測する。そこで応力歪場の変化がどのように表面原子配列や弾性状態に影響を与え、電荷秩序に変化をもたらすのか観測する。

#### 4. 研究成果

(1) 電子顕微鏡用 AFMホルダーの特性評価  
まず、図に本研究で作製した応力印加型電子顕微鏡用 AFMホルダーを用いてシリコン (Si(111)7x7)表面とシリコンカンチレバー探針との間隙を反射電子顕微鏡法で観測した電子顕微鏡写真を示す。Si(111)7x7表面の反射電子顕微鏡像上にカンチレバー探針の実像(true)と鏡像(mirror)が対向して撮像されている。



図：AFM探針をSi(111)表面に近づけたときの反射電子顕微鏡像

作製した電子顕微鏡用 AFMホルダーはいくつかの問題点が生じており、電子顕微鏡内での AFM観察は困難な状況で現在解決策を検討中である。まず、力センサーに使用する piezo抵抗カンチレバーは励振信号のノイズレベルが高く、信号の検出感度を上げなくてはならない。そのため、現在信号増幅器の改良を行っている。また、作製した応力印加機構では表面の物性状態を変化させるに十分な歪を与え続けることが難しく、時間と共に歪の緩和が観測された。piezo駆動を使うなどした応力印加機構の改良が必要であり、現在検討中である。

(2) 多周波数モード原子間力顕微鏡法の開発

固体表面の応力場を原子スケールで観測するためには個々の表面原子の結合状態(弾性状態)を知る必要がある。しかし、従来の AFMでは表面垂直方向の弾性状態しか知見が得られず、表面水平方向に個々の原子が表面とどのように結合しているのかわからない。そこで、表面の弾性状態を原子スケールで空間的に取得するために多周波数モード原子間力顕微鏡法(MF-AFM)の開発を行った。MF-AFMではカンチレバーをその共振振動の2次のたわみモードとねじれモードの両モードで同時に励振する。このとき、探針-試料間に働く近距離相互作用力の表面垂直成分： $F_z$ (2次たわみモードから取得)と水平成分： $F_x$ (ねじれモードから取得)の同時取得できるようになった。また、それぞれの励振モードの振動振幅を最適化(それぞれ200~300pm、40pm)することで、表面原子

と探針試料間に働く相互作用力(弾性状態)を原子スケールでベクトル場表示できるようになった。現在この結果をもとに論文執筆中である。

(3) 新しいケルビンプローブ力顕微鏡法の開発

KPFMは探針と試料表面間に働く相互作用力を検出する。しかし、この相互作用力の中には探針試料間に微小電流(トンネル電流)が流れることによって生じる相互作用力も含まれており、純粋な表面の局所電位や電荷分布を計測できているのか問題であった。そこで、新しい手法(ロックイン検出で2つの変調周波数を利用)を考案し、それに基づく KPFM法の開発に取り組んだ。この手法は従来のケルビンプローブ顕微鏡法(KPFM)の信号取得法を改良し、信号フィードバックを使用しない新しい KPFM法を開発した。これにより、さらなる高感度な表面電荷状態分布の取得が期待できる。

(4) 以上まとめると、本研究により、カンチレバー探針を試料表面上に近づけた状態を反射電子顕微鏡観察することに成功した。しかし、いくつかの問題点が生じているためこれらを解決し、AFMと反射電子顕微鏡同時観察を行っていく予定である。一方、表面の弾性状態を原子スケールで空間的に取得する技術や表面電荷状態を高感度に取得する技術の開発に成功した。今後はこれらの技術を駆使して、表面のマクロな応力場が原子構造や表面物性にどのような影響を与えるのかを解明する予定である。

#### 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2件)

Zong Min Ma, Lili Kou, Yoshitaka Naitoh, Yan Jun Li, and Yasuhiro Sugawara, The stray capacitance effect in Kelvin probe force microscopy using FM, AM and heterodyne AM modes, Nanotechnology 査読有 Vol. 24, 225701, 2013.

DOI:10.1088/0957/4484/24/22/225701

Lili Kou, Zongmin Ma, Yan Jun Li, Yoshitaka Naitoh, Masaharu Komiyama and Yasuhiro Sugawara, Surface potential imaging with atomic resolution by frequency-modulation Kelvin probe force microscopy without bias voltage feedback, Nanotechnology, 査読有 Vol.26, 195701, 2015.

DOI:10.1088/0957-4484/26/19/195701

[学会発表](計11件)

内藤 賀公, 上城 武司, 李 艶君, 菅原 康弘, 原子間力顕微鏡法による

Ge(001)-c(4x2)表面上の原子スケール弾性状態の測定, 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会, 2013/5/21, ホテル阪急エキスポパーク (大阪府吹田市)

L. Kou, R. Kanbayashi, Z. Ma, Y. Naitoh, Y. J. Li, Y. Sugawara, Surface Potential Clarification by Non-Feedback Kelvin Probe Force Microscopy, NC-AFM 2013, 2013/8/8, Maryland (USA)

R. Kanbayashi, L. Kou, Y. Naitoh, Y.J. Li and Y. Sugawara, Atomic Resolution Imaging of the Local Contact Potential Difference by Kelvin Probe Force Microscopy without the dc Bias Voltage, ACSIN-12/ICSPM-21, 3013/11/5, つくば国際会議場 (茨城県つくば市)

内藤 賀公, 李 艶君, 菅原 康弘, 原子間力顕微鏡法による Ge(001)-c(4x2)表面上の原子スケール弾性状態の測定, 物理学会第 69 回年次大会, 2014/3/28, 東海大学 (神奈川県平塚市)

内藤 賀公, 李 艶君, 菅原 康弘, 原子間力顕微鏡法を用いた固体表面の原子スケール弾性状態の測定, 応用物理学会関西支部第一回講演会, 2014/6/26, 京都大学 (京都市)

Y.Naitoh, Y.J.Li, Y.Sugawara, Spatial bonding state of Ge(001) dimer atoms studied by multi-frequency FM-AFM, NC-AFM 2014, 2014/8/7, つくば国際会議場 (茨城県つくば市)

L.Kou, R.Kanbayashi, Y.Naitoh, Y.J.Li, Y.Sugawara, Two-dimensional Measurement of Charge Polarization Induced by Tip-sample Chemical Interaction Using Heterodyne Potential Microscopy, NC-AFM 2014, 2014/8/6, つくば国際会議場 (茨城県つくば市)

神林 良佑, 温 煥飛, 末貞 昌英, 内藤 賀公, 李 艶君, 菅原 康弘, ケルビンプローブ力顕微鏡によるルチル型 TiO<sub>2</sub>(110)上の局所接触電位差の解明, 2014 年秋季第 75 回応用物理学会学術講演会, 2014/9/18, 北海道大学 (札幌市)

H. F. Wen, R. Kanbayashi, M. Suesada, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, Investigation of local contact potential difference of Au nanoclusters on TiO<sub>2</sub>(110) surface by KPFM/STM, ICSPM-22, 2014/12/11, 熱川ハイツ (静岡県東伊豆町)

H. F. Wen, M. Suesada, R. Kanbayashi, Y.Naitoh, Y.J.Li, Y.Sugawara, Investigation of charge density of state and contact potential difference of Au clusters on TiO<sub>2</sub> surface by STM/KPFM without feedback, 2015 年春季第 62 回応用物理学関係連合講演会, 2015/3/13, 東海大学 (神奈川県平塚市)

内藤 賀公, 李 艶君, 菅原 康弘, 多周波

数原子間力顕微鏡法による探針試料間相互作用のベクトル場解析, 物理学会第 70 回年次大会, 2015/3/24, 早稲田大学 (東京都新宿区)

〔その他〕

ホームページ等

<http://nanophysics.ap.eng.osaka-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

内藤 賀公 (NAITOH Yoshitaka)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 90362665