

原子押し込み—AFM による原子の力学的垂直操作—

森田清三^{1, 2}、Oscar Custance²、大藪範昭^{1, 2}、西 竜治¹、
李 仁淑²、清野宜秀²、阿部真之^{1, 2}

¹大阪大学・大学院工学研究科、²阪大 FRC

1. 接触から非接触へ

原子間力顕微鏡 (AFM) は、図 1 のように 1986 年に発明された直後には「接触状態下」で探針—試料間に働く「強い原子間斥力」を測定する「接触 AFM」として使用され格子像が得られた事より、原子分解能を持つと信じられた。しかしながら、原子レベルの点欠陥が安定に得ら

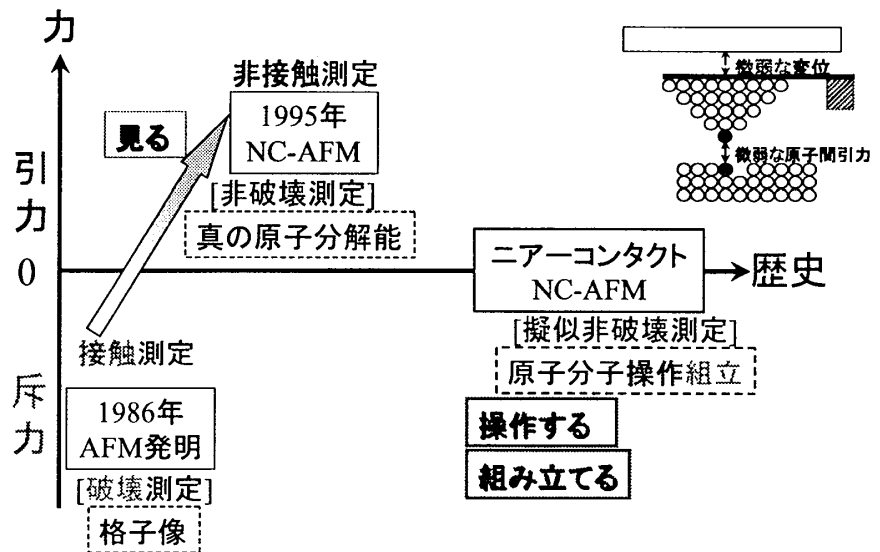


図 1. 原子間力顕微鏡(AFM)の測定モードの歴史[1]

れないことより、最終的に、強い原子間斥力が働くと探針と試料の接触部分が壊れることが判明して、接触 AFM は「破壊的」であり「真の原子分解能」を持たないと判定された。その結果、(1) 原子レベルの点欠陥を安定に再現性良く画像化すること、(2) Si(111)7x7 のような活性な表面で原子像を得ることの 2 点が、真の原子分解能を持つ証明として要求されるようになった。そこで、真の原子分解能を実現するために、「非接触状態下」で探針—試料間に働く「弱い原子間引力」を「非破壊」に測定する「非接触 AFM」の開発が始まった。その結果、図 1 に示すように、テコを機械的に共振させて、テコ先端の探針と試料表面の相互作用力— δF によりテコのバネ定数 k が $\delta k = -\delta F / \delta Z$ だけ変化して、機械的共振周波数 $f = \omega / 2\pi$ が変化するのを周波数変調(FM)検出法で検出する「非接触 AFM 法」が実現して、1995 年に米国 PSI 社の F.Giessibl[2]と日本電子グループの北村ら[3]が Si(111)7x7 再構成表面を、また、我々が InP(110)へき開面の点欠陥[4]や点欠陥の移動[5]を観察して、世界で初めて AFM で真の原子分解能を達成することに成功した。

2. 非接触 AFM の空間分解能

非接触 AFM の基本は、接触点と非接触領域の定義である。そこで、p-GaAs(110)試料の図 2 に示すような、周波数シフト（機械的共振周波数の変化）とテコの振動振幅の探針－試料間距離変化を調べた。その結果、テコの振動振幅は遠方ではほぼ一定だが探針－試料間距離が減少すると有る点で急に振動振幅が減少することが見出された。この位置をテコ先端の探針が試料表面に接触し始めて振動振幅が減少し始める位置だから「接触点」と定義した。

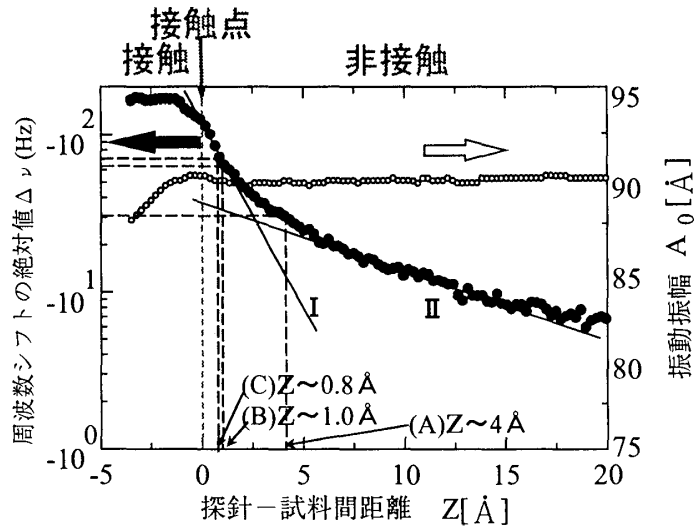


図 2. p-GaAs(110)試料の周波数シフトとテコの振動振幅の探針－試料間距離変化[6]

また、それより遠方を非接触領域と定義した[6]。次に、どの程度接触点から離れた位置で真の原子分解能が得られるかを調べるために、接触点から 4Å、1.0Å、0.8Å 離れた位置で非接触 AFM 像を測定した。その結果、接触点から 4Å 離れた位置の図 3 (A)では、格子像が見えないことより真の原子分解能が得られてないと判断した。他方、接触点から 1.0Å 離れた位置の図 3 (B)では、格子像も原子レベルの点欠陥も見えるが、非接触 AFM 像自体は明瞭さに欠ける。しかし、接触点から 0.8Å 離れた位置の図 3 (C)では、格子像も原子レベルの点欠陥も非常に明瞭に見える。以上の結果より、非接触 AFM で真の原子分解能が得られるのは接触点の直前であると判断した。図 2 の周波数シフトの探針－試料間距離変化を見ると接触点直前で周波数シフトの探針－試料間距離変化が最も強くなっており、これが接触点の直前で真の原子分解能が達成された原因と思われる[7]。図 3 で特に注目したいのは、図 3 (B)から図 3 (C)の変化で周波数シフトが 8Hz 変化したことである。つまり、8Hz の周波数シフト変化が、0.2Å(=20pm)の探針－試料間距離変化に対応していることである。この結果より、0.1Hz の周波数シフトが測定できれば 0.25pm(=250fm)の探針－試料間距離変化が測定できること、1mHz の周波数シフトが測定できれば 2.5fm の探針－試料間距離変化が測定で

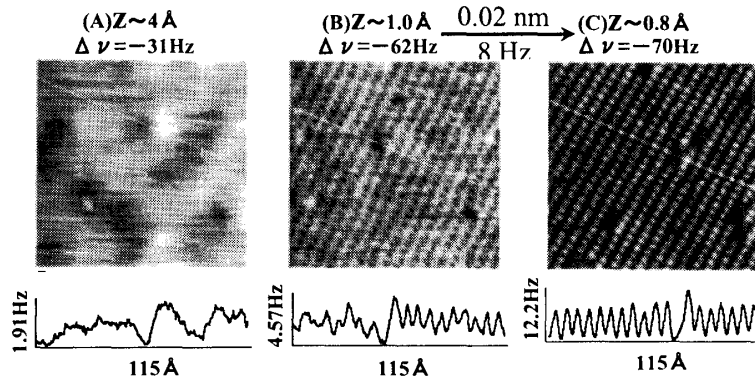


図 3. p-GaAs(110)試料の非接触 AFM 像の距離変化[6]

きることが判る。実際、現在の自家製高性能非接触 AFM の垂直空間分解能は約 1pm、水平空間分解能は約 10pm を達成している。その結果、図 1 に示すように、原子を力で観察するだけでなく、原子周辺の原子間力やポテンシャルの三次元マッピング、原子間力や分子間力の同定、原子や分子の力学的識別が可能となった。さらに、探針-試料間距離変化を精密に制御することにより、探針-試料間に働く引力を精密に制御して、引力を適度に強めることにより、原子間力や分子間力の制御、原子や分子位置の力学的制御が非接触領域で可能となった。他方、接触領域では、図 1 に示すように、探針-試料間距離変化を精密に制御することにより、探針-試料間に働く斥力の十分弱い領域で斥力を精密に制御して、次で紹介するように、個々の原子の力学的原子操作も実現した。

3. 原子押し込み—AFM による原子の力学的垂直操作—

図 4 は、テコ先端の探針を試料表面に押し込む前後の非接触 AFM 像である。(a) は押し込む前の像で、白線で示した 7x7 ユニットセル内に全ての Si アダトムが見える。その中の黒い矢印で示した Si アダトムにテコ先端の探針の Si 原子を押し込んだ。その結果、(b) に示すように、押し込まれた位置の Si アダトムが引き抜かれたことが確認できた。さらに、Si アダトムが引き抜かれた欠陥に再度 Si 原子を押し込む事により、(c) に示すように原子欠陥に Si 原子を埋め込んで欠陥を修理することにも成功した。押し込みによる表面の応答を調べるために、図 5 に示すように、テコの振動振幅と周波数シフトの試料を載せている Z 圧電体の伸び依存性を調べた[8]。その結果、振動振幅は明らかに減少して

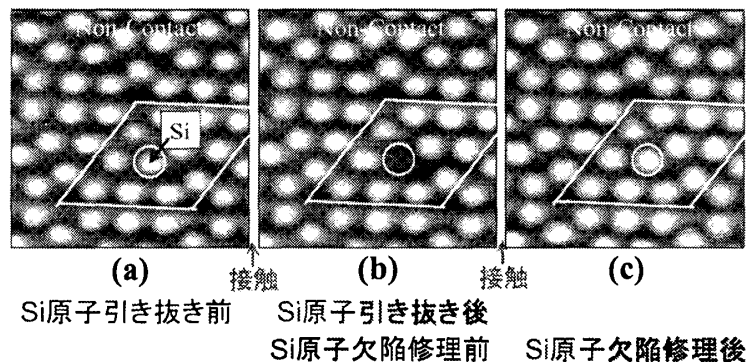


図 4. Si(111)7x7 への Si 探針の押し込み実験。(a)押し込む前、(b)第 1 回の押し込み後、(c) 第 2 回の押し込み後の非接触 AFM 像[8]。

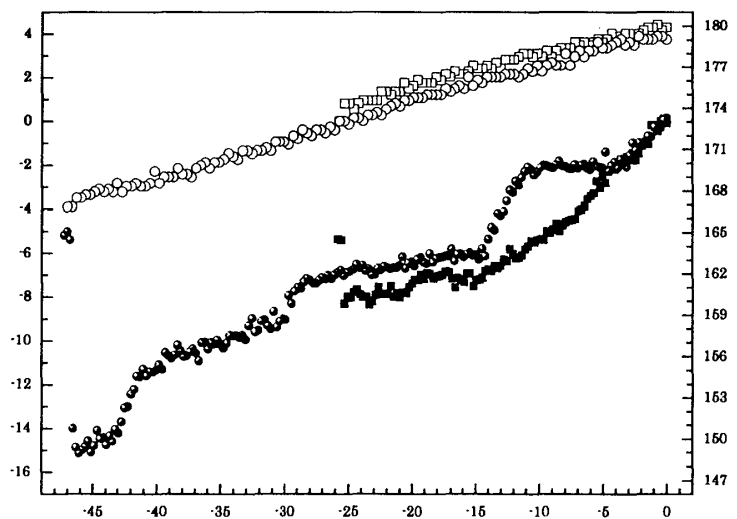


図 5. 振動振幅と周波数シフトの Z 圧電体の伸び依存性[8]

おり、テコ先端の探針と試料表面が斥力領域に有る。つまり、探針を試料表面に押し込んでいることが判明した。したがって、試料表面は撓んでおりテコの振動振幅も減っているため、Z 圧電体の伸びは探針-試料間距離変化には単純に換算できない。このような押し込み距離を変えながら図4のような非接触 AFM 像を測定することにより、原子の引き抜きや修理つまり原子の垂直操作が起こったときには、図5のように、周波数シフトにジャンプが現れることが確認できた。つまり、周波数シフトのジャンプは単原子押し込みによる単原子磨耗(引き抜き)や単原子付着(修理)のシグナルで、単原子の塑性変形の発生を示している。他方、周波数シフトがジャンプを起こす前に、図5のように、傾きが変わる現象が見出されたが、これは原子レベルの弾性変形の新現象である可能性が高い。具体的には、テコや試料側の歪蓄積で共有結合が不安定になるあるいは切れ始めている可能性がある。単原子や単分子の垂直および水平操作は、摩擦や磨耗や潤滑の原子素過程の実験そのものであり、今後、このような観点からの実験により、トライボロジーの素過程が原子レベルで解明されると思われる。

参考文献

- [1] 森田清三：「はじめてのナノプローブ技術」、ビギナーズブック 18、工業調査会、2001年1月20日発刊。
- [2] F.J.Giessibl, Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy, *Science*, **267** (1995) 68-71.
- [3] S.Kitamura, and M.Iwatsuki, Observation of 7x7 Reconstructed Structure on the Silicon (111) Surface using Ultrahigh Vacuum Noncontact Atomic Force Microscopy, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **34** (1995) L145-L148.
- [4] H.Ueyama, M.Ohta, Y.Sugawara and S.Morita, Atomically Resolved InP(110) Surface Observed with Noncontact Ultrahigh Vacuum Atomic Force Microscope, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **34** (1995) L1086-L1088
- [5] Y.Sugawara, M.Ohta, H.Ueyama and S.Morita, Defect Motion on an InP(110) Surface Observed with Noncontact Atomic Force Microscopy, *Science*, **270** (1995)1646-1648.
- [6] S.Morita, M.Abe, K.Yokoyama and Y.Sugawara, Defects and their charge imaging on semiconductor surfaces by noncontact atomic force microscopy and spectroscopy, *Journal of Crystal Growth*, **210** (2000) 408-415.
- [7] S.Morita and Y.Sugawara, Guidelines for the achievement of true atomic resolution with noncontact atomic force microscopy, *Appl.Surf.Sci.*, **140** (1999) 406-410.
- [8] N.Oyabu, Ó.Custance, I.Yi, Y.Sugawara and S.Morita, Mechanical Vertical Manipulation of Selected Single Atoms by Soft Nanoindentation Using Near Contact Atomic Force Microscopy, *Phys.Rev.Lett.*, **90** (2003) 176102-1~176102-4.