原子間力顕微鏡による Si と Ge 表面での原子操作

森田清三^{*, **}・杉本宜昭^{*}・大藪範昭^{*}・Óscar CUSTANCE^{**}西 竜治^{***, *}・清野宜秀^{**}・李 仁淑^{**}・阿部真之^{*, **}^{*}大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻 ☎ 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1^{**}阪大フロンティア研究機構 ☎ 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1^{***}大阪大学大学院工学研究科原子分子イオン制御理工学センター ☎ 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

(2005 年 1 月 5 日受理)

Atom Manipulation on Si and Ge Surfaces using Atomic Force Microscope

Seizo MORITA^{*, **}, Yoshiaki SUGIMOTO^{*}, Noriaki OYABU^{*}, Óscar CUSTANCE^{**},Ryuji NISHI^{***, *}, Yoshihide SEINO^{**}, In Sook YI^{**} and Masayuki ABE^{*, **}^{*}Department of Electrical, Electronic and Information Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871^{**}Handai Frontier Research Center (Handai FRC), 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871^{***}Science and Technology Center for Atoms, Molecules, and Ions Control (STAMIC), Graduate School of Engineering,
Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

(Received January 5, 2005)

In this review article, at first, we introduced recent developments of powerful and sensitive atomic force microscope (AFM). Then, we introduced recent three topics related to AFM. The first one is an atom selective imaging of semiconductor surfaces with intermixed Si and Sn adatoms at room temperature (RT), i.e., chemical discrimination of two atom species on semiconductor surfaces at RT. The second one is vertical and lateral atom manipulations of semiconductor atoms based on the mechanical method at low temperature (LT). The last one is a novel atom manipulation method that enables us to create complex nanostructures assembled from more than two atom species at RT. Using this novel atom manipulation method, we constructed “Atom Inlay” at RT, i.e., atom letters “Sn” consisting of Sn atoms embedded in Ge atoms.

1. は じ め に

高性能・高感度原子間力顕微鏡 (AFM)^{1, 2)}は、日進月歩で進化している。2002 年の 3 月号で「非接触原子間力顕微鏡—なにがどこまで見えるか?—」を特集³⁾したときと現在とで、いつの間にか、天と地との差ほどの性能差ができてしまった。例えば、神戸大学の笹原らによる 1 気圧窒素ガス中での真の原子・分子分解能観察⁴⁾や京都大学の福岡らによる大気圧中・水溶液中での真の

原子・分子分解能観察⁵⁾の実現により、AFM は、超高真空だけでなく大気圧中や溶液中でも真の原子・分子分解能観察が可能となり、使用環境や応用分野の急激な拡大が起こりつつある。また、北陸先端大の新井らによるバイアス電圧印加を利用した新しい原子間力顕微分光法の発見⁶⁾により、原子分解能での電子状態やバンド構造研究への新たな道が拓ける可能性が出てきている。ここで紹介する元素識別^{7, 8)}、凹凸の周辺原子種効果⁸⁾、低温での垂直⁹⁾・水平原子操作¹⁰⁾、室温での「交換型原子操作」¹¹⁾は、AFM で半導体表面の個々の原子を観察できるだけでなく、識別しつつ操作して複雑なナノ構造を組

E-mail: smorita@ele.eng.osaka-u.ac.jp

Fig. 1. (a) NC-AFM image of NaF(100) cleaved surface at RT ($7.8 \text{ nm} \times 8.5 \text{ nm}$, $\Delta f = -10.3 \text{ Hz}$, $A = 33 \text{ nm}$). The surface was made by cleavage in air and heated at 650 K in vacuum. (b) NC-AFM image of CaF_2 thin film on Si(111) at RT ($4.1 \text{ nm} \times 4.1 \text{ nm}$, $\Delta f = -17.5 \text{ Hz}$, $A = 7.5 \text{ nm}$).

み立てられることを直接示すものである。

2. 非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) で何がどこまで見えるか？

NC-AFM の大きな特徴は、走査型トンネル顕微鏡 (STM) では測定できない絶縁体表面でも原子分解能が得られることである。**Fig. 1** (a) は NaF (100) 表面を NC-AFM で超高真空中、室温で観察した原子像で F^- イオンの像と推定されている¹⁾。Fig. 1 (b) は Si(111) 面上に蒸着した CaF_2 (111) 面の室温での NC-AFM 原子像で、テコ先端に付着した CaF_2 の微粒子の F^- イオンが試料側に突き出ており、その結果、 Ca^{2+} イオンの NC-AFM 像が得られたものと推定できる²⁾。 Ca^{2+} イオンが試料側に突き出た微粒子がテコ先端に付着した場合は、Fig. 1 (b) とは異なる NC-AFM 像が得られる¹⁾。

従来、NC-AFM の空間分解能は一般に STM より劣ると考えられてきた。この原因は、原子間力の距離依存性がトンネル電流の距離依存性より弱いためである。しかし、最近、距離依存性が弱い原子間力でも高感度に測定できるようになってきた結果、試料側の測定量の空間的拡がりや空間分解能を律速する段階に到達しつつある。この段階では、STM で測定する電子は空間的に拡がる傾向が強く、他方、NC-AFM で測定する原子間力は空間的に局在する傾向が強いため、測定する試料によっては NC-AFM の方が STM より高分解能な画像が得られ始めている¹²⁾。**Fig. 2** は、Si(111) 7×7 上に吸着した Ge 原子のクラスターの低温 (78 K) での NC-AFM 像であるが、Si(111) 7×7 上に吸着した 1 層目と 2 層目の Ge

Fig. 2. NC-AFM Image of self-assembled Ge atom clusters on Si(111) 7×7 observed at 78 K ($6.9 \text{ nm} \times 6.9 \text{ nm}$, $\Delta f = -26.8 \text{ Hz}$, $A = 10 \text{ nm}$, RT 3 min deposition, 300°C 10 min annealing).

原子が明瞭に区別して観察されており、STM による像と較べて遜色のない空間分解能が達成されている。

3. 半導体表面の個々の原子の元素識別と凹凸の周辺原子種効果

Fig. 3 は、Si(111) 7×7 表面に Sn 原子を蒸着してからアニールして得た、 $\text{Sn}/\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 混在表面の室温での NC-AFM 像である。Fig. 3 (a)–(c) では明瞭な $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造だけでなく、明るい輝点と相対的に暗い輝点の 2 種類の輝点が観察される。これら 2 種類の輝点は、混在した Si 原子と Sn 原子に対応すると考えられる。Fig.

Fig. 3. NC-AFM images of Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) surfaces at RT. (a) mosaic phase (Sn: 1/6 ML, Sn: 50 %, Si: 50 %) (8.0 nm × 8.0 nm, $\Delta f = -2.9$ Hz, $A = 19$ nm), (b) intermediate phase (Sn: 1/4 ML, Sn: 80 % Si: 20 %) (8.0 nm × 8.0 nm, $\Delta f = -5.1$ Hz, $A = 24$ nm), (c) pure phase (Sn: 1/3 ML, Sn: 99 % Si: 1 %) (8.0 nm × 8.0 nm, $\Delta f = -4.7$ Hz, $A = 20$ nm).

3 (a)–(c) では、Sn 原子の蒸着量を下地の Si(111) 1×1 に対して 1/6 ML, 1/4 ML, 1/3 ML と増やしており、その結果、明るい輝点が明瞭に増加していることより、明るい輝点が Sn 原子で、相対的に暗い輝点が Si 原子であることが判明した。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造では Si(111) 1×1 に対して 1/3 ML の Sn 原子の蒸着量で表面全体を Sn 原子が覆うため、Fig. 3 (a) の Sn 原子蒸着量が 1/6 ML では、Sn 原子と Si 原子の混在量が半々でモザイク相ができている。他方、Fig. 3 (c) の Sn 原子の蒸着量が 1/3 ML では、Sn 原子がほぼ全面を覆っており、ごく少数の Si 原子のみが混在している。

Fig. 4 (a) は、Fig. 3 (c) の各原子の高さの分布をヒストグラムで調べたもので、ほぼ全面を覆っている Sn 原子とごく少数の Si 原子のピークが見られる。このヒストグラムの解析により我々の NC-AFM の垂直空間分解能が見積もられる。つまり本来等価であるはずの Sn 原子が 2 pm の標準偏差を持つ高さ分布を示すことより、我々の NC-AFM の垂直空間分解能が 2 pm と見積もることができる。他方、Fig. 4 (b) は、Fig. 3 (a) の各原子の高さ分布のヒストグラムであるが、Sn 原子と Si 原子のピークが分離されているものの、明らかに高さのばらつきが大きくなっている。この高さのばらつきは再現性があり、Si 原子の方が Sn 原子よりも高さのばらつきが大きい。そこで、個々の Si 原子や Sn 原子の高さと隣接する 6 個の原子中の Sn 原子の数との相関を調べた。その結果、**Fig. 5** に示すように、個々の Si 原子の高さは、6 個の隣接原子中に含まれる Sn 原子数の増加と共に明瞭に減少する傾向を見出した⁸⁾。この結果は、個々の Si 原子の高さは、隣接する 6 個の原子中の Sn 原子数に強く依存することを示す。このような隣接原子種とその数に依存する個々の原子の高さ変化は、Si 原子から Sn 原子への電荷移動に伴う原子位置の緩和や探針との結合

Fig. 4. Histograms of atomic corrugations in Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) surfaces at RT. (a) pure phase (Sn: 1/3 ML, Sn: 99 % Si: 1 %), (b) mosaic phase (Sn: 1/6 ML, Sn: 50 % Si: 50 %).

力の変化で説明される⁸⁾。つまり、NC-AFM で測定される個々の原子の凹凸は、周辺原子との直接的・間接的な化学結合や電荷移動や原子レベルの応力による波動関数や原子間力や歪の変化などを反映したものであることを直接示すものである。

4. 半導体表面への垂直原子押し込みによる低温での表面ナノ構造の創製

最近、低温のAFMでSiのテコ先端をSi(111) 7×7表面のSi原子に押し込んでSi原子を力学的に除去したり、除去したSi原子の空孔にテコ先端を押し込んでSi原子を付与して原子空孔（欠陥）を修復できることを示した⁹⁾。その後、Ge(111)-c(2×8)表面で同様な実験を行った結果、Fig. 6のような、複数回の垂直原子押し込みによる表面ナノ構造の創製と改変に79 Kの低温で成功した。最初に、Fig. 6 (a) 中の黒い矢印のGe原子に探針Si原子を押し込んだ結果、(b) のように、垂直原

Fig. 5. Relative heights of Si and Sn atoms as a function of number of first neighbor Sn adatoms in Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) mosaic phase (Sn: 1/6 ML, Sn: 50 % Si: 50 %).

子操作で押し込まれたGe原子が引き抜かれると同時に水平原子操作も起こり、引力で引き抜かれたGe原子に隣接したGe原子が半格子だけ水平移動した。水平移動したGe原子は(b)では不安定だが、再度測定した(c)では安定化しており、c(2×8)再構成表面中の黒い矢印の押し込み部分周辺に、1回の垂直原子押し込みで3個のGe原子からできた（擬似）正三角形の表面ナノ構造が創製できた。次に、(c)中の黒い矢印のGe原子に探針Si原子を押し込んだ結果、(d)のように、押し込まれたGe原子が水平原子操作で半格子だけ逆に水平移動した。水平移動したGe原子は(d)では少し不安定だが、再度測定した(e)では安定化しており、3個のGe原子からできた正三角形の表面ナノ構造を2回目の垂直原子押し込みにより直角三角形に改変できた。さらに、(e)中の黒い矢印の空孔（Ge原子欠陥）に探針Si原子を押し込んだ結果、(f)のように、人工的に作成したGe原子欠陥を修理することに成功した。このように、垂直原子押し込みだけで、Ge原子を垂直に引き抜く（除去）だけでなく、さらには水平移動させることや、原子を原子欠陥に堆積（付与）して欠陥を修理することも可能で、その結果、複数回の垂直原子押し込みにより表面ナノ構造の創製や改変ができる。

5. 探針先端の走査による半導体表面上に吸着した原子の低温水平原子操作

4節で述べた探針先端の垂直原子押し込みでは、原子の除去や付与や水平移動などの多様な現象が起こり、制御性や再現性が不十分であった。また、垂直原子押し込

Fig. 6. Sequential NC-AFM images of Ge(111)c(2×8) before and after three soft nanoindentations to the sites indicated by black arrows in (a), (c) and (e) at 79 K (9 nm×9 nm).

Fig. 7. Sequential noncontact- and nearcontact-AFM images of Ge(111)c(2×8) at 79 K. Black broken arrows show noncontact-AFM regions obtained at $\Delta f = -28$ Hz, while black solid arrows show nearcontact-AFM regions obtained at $\Delta f = -31$ Hz where successive lateral scan contacts induced repeated jumps and repeated imaging of adsorbed single atom. Black arrows also show slow scan directions. 2.2 nm × 3.5 nm, $A = 9.3$ nm.

みでは、探針先端の原子や結合状態が変化しやすい問題もあった。そこで、探針先端の走査による半導体表面上に吸着した原子の低温水平原子操作の実験を試みた¹⁰⁾。

Fig. 7 (a) は、周波数シフトが -28 Hz、探針-試料間引力が 0.8 nN、温度が 79 K の条件下で測定した Ge(111) c(2×8) 表面の NC-AFM 像であるが、c(2×8) 表面上に 1 個の原子（輝点）が吸着していることが明瞭に観察できる。次に、探針-試料間距離を約 6 pm 近づけて周波数シフトを -31 Hz、探針-試料間引力を 1.0 nN にして、探針-試料間引力を約 0.2 nN 増加して、(b) の NC-AFM 像右側の黒い実線の矢印部分に対応する NC-AFM 像の範囲を再度測定した結果、NC-AFM 像中に輝点が 2 つ見えた。これは、1 個の同じ原子（輝点）が探針-試料間引力で等価な吸着位置間をジャンプして 2 回画像化されたものと考えられる。実際、(b) の黒い点線部分で周波数シフトを -28 Hz、探針-試料間引力を 0.8 nN に戻した結果、黒い破線の矢印部分に対応する NC-AFM 像の範囲には輝点が現れなかった。このような、探針-試料間引力を調節した水平操作により、(b)、(c)、(d) や (g) のように 1 回だけジャンプを起こしたり、(e) のように 2 回ジャンプを起こしてから止めたり、低速走査の方向を逆転して (f) や (h) のように逆方向に 1 回あるいは 6 回ジャンプさせたりできた。なお、吸着原子が動き終わったジャンプ後の位置を NC-AFM 像中の横方向の黒い実線の矢印の始点で、次の NC-AFM 像で吸着原子が動き始めるジャンプ前の位置を黒い実線の矢印の終端（先端）部分で示しているが、位置が完全に一致していることが明瞭である。Fig. 7 の結果は、STM による金属表面の吸着原子や分子の実験¹³⁾と同様に、AFM でも、探針-試料間引力を調節した低温での探針の水平走査により、半導体表面上に吸着した原子を結晶軸方向に等価な吸着位置間をジャンプさせて自由に水平原子操作できることを示す。このような、引力下での水平原子操作の利点は制御性や再現性が良く、また、探針のダメ

Fig. 8. Models of atom letters fabricated by preceding and our groups. (a) IBM group, (b) Hitachi group and (c) our group.

ージがまったくないことである。

6. 交換型原子操作と室温での原子埋め込み文字の創製

単原子操作のデモンストレーションとして一般的なのは、原子で字を書く、つまり原子文字の創製である。STM で特に有名なのは、Fig. 8 (a) のような、IBM の D.M. Eigler らによる Ni(110) 基板に物理吸着させた Xe 原子をファン・デル・ワールス力で水平原子操作して 4 K で「IBM」という字を描いた 1990 年の世界初の原子文字の創製である¹⁴⁾。その翌年の 1991 年には、(b) のような、日立の細木らにより、電界蒸発を用いた垂直原子

Fig. 9. “Atom Inlay” figured by AFM at RT: Atom letters consisted of Sn atoms embedded in Ge(111)c(2×8) surface.

操作で MoS₂ へき開面から S 原子を引き抜いて室温で「PEACE '91 HCRL」という原子文字が描かれている¹⁵⁾。前者は、Xe 原子を動かして原子文字を描いているが、極低温環境下で行われており、しかも単一の元素しか動かしていない。後者は、室温で S 原子を引き抜いて原子文字を描いているが、単一の元素しか動かしていないだけでなく、空孔で原子文字を描いている。また、両方とも、導電性の基板しか観察できない STM を用いている。

最近、我々は絶縁体にも応用できる AFM を用いて、単元素ではなく、2 種類の元素の位置を同時に交換する新しい原子操作の手法である交換型原子操作を発見し、室温で、Fig. 9 のような原子文字を描くことに成功した¹¹⁾。具体的には、Fig. 8 (c) に示すように、AFM の探針先端原子を試料表面に近づけて走査することにより、Ge(111)c(2×8) 基板に埋め込んだ Sn 原子と Ge 原子の位置を交換し、それを繰り返し行うことにより、「原子埋め込み文字 (原子象嵌)」、すなわち、Ge 原子中に埋め込んだ Sn 原子で書いた「Sn」の原子文字の室温における創製に成功した。

7. お わ り に

高性能・高感度原子間力顕微鏡 (AFM) は、日進月歩で進化している。距離依存性が弱い原子間力でも高感度に測定できるようになってきた結果、STM で測定する電子は空間的に拡がる傾向が強く、他方、AFM で測定する原子間力は空間的に局在する傾向が強いため、測定する試料によっては AFM の方が STM より高分解能な画像が得られ始めている。また、絶縁体や半導体等の表面を原子レベル観察できるだけでなく、異なる元素を

識別しさらに周辺原子との直接的・間接的な化学結合や電荷移動や原子レベルの応力による波動関数や原子間力や歪の変化などを個々の原子レベルで凹凸変化などとして、測定可能になってきた。さらに、低温での力学的な垂直・水平原子操作で、個々の原子の除去や付与や水平移動により、原子レベルのナノ構造創製も可能となってきた。特に注目すべき点は、室温で異種原子の位置を交換する交換型原子操作の発見により、合金・混晶・不純物半導体・セラミックスのような多種類の元素を用いた複素材料からなる複雑で高機能・多機能な新規ナノ構造体の室温での創製・探索に道が拓かれたことである。絶縁体も扱える AFM により室温で新奇なナノ材料、ナノデバイスを創製する世界レベルの探索競争が、今後、急激に激化するものと思われる。

文 献

- 1) S. Morita, R. Wiesendanger and E. Meyer (Eds.): “Non-contact Atomic Force Microscopy” (NanoScience and Technology Series, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2002).
- 2) 森田清三編著: “原子・分子のナノ力学” (丸善株式会社, 2003).
- 3) 森田清三, 菅原康弘: 表面科学 **23**, 132 (2002).
- 4) A. Sasahara, S. Kitamura, H. Uetsuka and H. Onishi: J. Phys. Chem. B **108**, 15735 (2004).
- 5) T. Fukuma, T. Ichii, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: Appl. Phys. Lett. **86**, 034103 (2005).
- 6) T. Arai and M. Tomitori: Phys. Rev. Lett. **93**, 256101 (2004).
- 7) S. Morita, Y. Sugimoto, N. Oyabu, R. Nishi, Ó. Custance, Y. Sugawara and M. Abe: J. Electron Microsc. **53**, 163 (2004).
- 8) Y. Sugimoto, M. Abe, K. Yoshimoto, Ó. Custance, I. Yi and S. Morita: Appl. Surf. Sci. **241**, 23 (2005).
- 9) N. Oyabu, Ó. Custance, I. Yi, Y. Sugawara and S. Morita: Phys. Rev. Lett. **90**, 176102 (2003).
- 10) N. Oyabu, Y. Sugimoto, M. Abe, Ó. Custance and S. Morita: Nanotechnology **16**, S 112 (2005).
- 11) Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama, N. Oyabu, Ó. Custance and S. Morita: Nature Materials **4**, 156 (2005).
- 12) T. Eguchi, Y. Fujikawa, K. Akiyama, T. An, M. Ono, T. Hashimoto, Y. Morikawa, K. Terakura, T. Sakurai, M.G. Lagally and Y. Hasegawa: Phys. Rev. Lett. **93**, 266102 (2004).
- 13) L. Bartels, G. Meyer and K.-H. Rieder: Phys. Rev. Lett. **79**, 697 (1997).
- 14) D.M. Eigler and E.K. Schweizer: Nature **344**, 524 (1990).
- 15) 細木茂行, 保坂純男, 長谷川剛: 表面科学 **12**, 623 (1991).