非接触原子間力顕微鏡を用いた「交換型原子操作」[†]

杉本宜昭^{*}・阿部真之^{*}・Oscar CUSTANCE^{**}・森田清三^{*,**}

^{*}大阪大学大学院工学研究科 ☎ 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

(2005 年 2 月 24 日受付；2005 年 4 月 13 日掲載決定)

‘Atom-interchange Manipulation’ using Non-contact Atomic Force Microscopy

Yoshiaki SUGIMOTO^{*}, Masayuki ABE^{*}, Oscar CUSTANCE^{**} and Seizo MORITA^{*,**}

^{*}Graduate School of Engineering of Osaka University, 2-1 Yamada-Oka, Suita, Osaka 565-0871

^{**}Handai Frontier Research Center, 2-1 Yamada-Oka, Suita, Osaka 565-0871

(Received February 24, 2005 ; Accepted April 13, 2005)

We demonstrate a novel atom manipulation method of ‘Atom-interchange manipulation’ using non-contact atomic force microscopy (NC-AFM). Previously, methods of lateral atom manipulation are performed by manipulating single atoms or molecules adsorbed on metallic surfaces, but in this paper the atom-interchange manipulation is performed by interchanging two different atom species *embedded in* semiconductor surface layers. We use a Sn/Ge(111)-c(2×8) surface for the Atom-interchange manipulation, where some Ge adatoms are substituted by Sn adatoms. Although the diffusion rate of Sn adatoms is very low at room temperature, the atom interchange between selected Sn adatom and Ge adatom can be controlled by the NC-AFM tip. ‘Atom inlay’, that is, artificial atomic patterns formed from embedded Sn atoms in the plane of the Ge surface, is created at room temperature by rearranging configuration of two kind of atom species on the surface. This paper describes our first experiment of the atom assembly using AFM.

1. はじめに

1982 年 Binnig, Rohrer らによって発明された走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、表面の構造を原子レベルで画像化する顕微鏡として、今では広く用いられている¹⁾。STM では、探針が表面の上をスキャンし、探針の下に局所的な情報を得る点に特徴があるが、逆に探針が表面に対して局所的な作用を与えることができる。このことは、探針を使って原子 1 つ 1 つを操作できることを意味する。1990 年 Eigler らは、極低温 (4 K) の STM を用い Ni(110) 表面上に吸着した Xe 原子を水平方向に操作して「IBM」という初めての原子文字を書いて世界を驚かせた²⁾。原子操作のメカニズムとしては、探針と試料との間の相互作用力、トンネル電流、電場などが寄与していることが言われているが、原子操作は表面のダイナミクス的一种であり、原子操作の様々な手法におけるメカニズムについては未解明なことが数多く残されて

いる^{3, 4)}。一方、水平原子操作の応用としては、原子レベルでのナノ構造を表面に創製することが行われてきたが、原子操作の対象である原子の脱離、拡散を避けるため、また熱ドリフトの影響がない安定な顕微鏡動作が望まれるため、ナノ構造の創製は極低温環境下でのみ行われてきた^{2, 5~11)}。もし室温環境下でナノ構造の創製が可能になればボトムアップテクノロジーへの応用上非常に意義があると考えられる。

1986 年 Binnig らによって発明された原子間力顕微鏡 (AFM)¹²⁾は、絶縁体表面も観察できる顕微鏡として発展してきたが、真の原子分解能が得られたのは 1995 年に周波数変調法を用いた¹³⁾非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) が開発されてからである¹⁴⁾。AFM でも真の原子分解能が達成された今、AFM を使って原子操作の研究を行うことの意義は大きい¹⁵⁾。なぜなら、AFM を用いた原子操作には電流や電場を必要としないので、そのメカニズムを探針と試料との間の相互作用力に限定して考えられること、さらにはその相互作用力を定量的に測ることができるからである¹⁶⁾。もちろん電場や電流を独立した外部環境として加えることも可能である。これらの

[†] 第 24 回表面科学講演大会 (2004 年 11 月 8 日~11 月 10 日) にて発表

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

Fig. 1. Schematic view of (a) 'Atom-interchange manipulation' and (b) conventional lateral atom manipulation. While previous lateral atom manipulation was performed by manipulating single atoms or molecules adsorbed *on top* of surface, the Atom-interchange manipulation is performed by interchanging two different atom species *embedded in* surface.

ことは、原子操作のメカニズムの究明に役に立つと考えられる。また応用的には絶縁体表面で原子操作を行うことは、原子レベルでの電子デバイスの作成に必要不可欠である。

今回、我々はNC-AFMを用いた新しい原子操作の手法である「交換型原子操作」の手法を発見し、室温環境下で安定なナノ構造である「原子埋め込み文字」を創製することに成功した。従来の水平原子操作では、Fig. 1 (b) に示すように探針を用いて表面の上に吸着した原子や分子を水平方向に操作していたが、交換型原子操作では、Fig. 1 (a) に示すように探針を用いて表面に埋め込まれた異種原子の位置を一挙に交換する点が大きく異なる。

2. 実験方法

Ge(111) の清浄表面は、超高真空中で試料を通電加熱により 500℃ に保ったまま Ar イオンスパッタリングし、その後 750℃ でアニールするというサイクルを 6, 7 回繰り返すことによって得た。そして Ge(111)-c(2×8) 再構成表面は、600℃ からゆっくり室温まで温度を下げで作成した。この再構成表面上に室温で約 0.05 ML の Sn を蒸着し、300℃ で 1 分間アニールして試料を作成した。

カンチレバーとしては、NanoWorld 社製の Si カンチレバーを用いた。共振周波数、ばね定数、超高真空中での Q 値は、それぞれ 170 kHz, 30 N/m, 12,000 程度であった。探針先端は、超高真空中で Ar イオンスパッタリングを行い、探針先端の清浄化、酸化膜の除去を行った。

実験には、自家製の室温の NC-AFM を用いた。カンチレバーの変位検出には光干渉方式を用いている。また原子操作には、Nanotec 社のデジタルスキャンコントローラーを用いた。本研究の測定には、全て振動振幅一定モードを用いており、周波数シフトが一定モードで凹凸像の測定、原子操作を行った。

Fig. 2. (a) NC-AFM topographic image of Sn/Ge(111)-c(2×8) surface. Frequency shift was -2.2 Hz and cantilever oscillation amplitude was 27 nm. The Sn and Ge adatoms are pointed by the white arrows, respectively. (b) Atomic model of Ge(111)-c(2×8) surface. The c(2×8) unit cell is shown by parallelogram in (a) and (b).

3. 結果と考察

Fig. 2 (a) は Ge(111)-c(2×8) 表面の Ge アドアトムの一部が Sn 原子に置換した Sn/Ge(111)-c(2×8) 表面の NC-AFM の凹凸像である。図中に c(2×8) ユニットセルが書き入れてある。Fig. 2 (b) の Ge(111)-c(2×8) 再構成表面のモデルと比べてわかるようにアドアトムが画像化されている。Fig. 2 (a) 中のアドアトムのコントラストには 2 種類あり、矢印で示すように高く画像化されているアドアトムが Sn アドアトム、低く画像化されているアドアトムが Ge アドアトムである。このことは、Sn の蒸着量を調整し、Sn の蒸着量が増えると高く画像化されるアドアトムが増加することから同定された¹⁷⁾。この表面が本研究の交換型原子操作に用いた Sn, Ge 原子混在表面である。Sn アドアトムも Ge アドアトムも同じサイトを占めており、Sn 原子が Ge 表面に埋め込まれているということもできる。これと類似の系である Ge

アドアトムの一部がPb原子に置換したPb/Ge(111)-c(2×8)のSTMによる観察が報告されている¹⁸⁾。その研究によると、室温環境下では熱効果によるGeアドアトムとPbアドアトムの交換に伴うPbアドアトムの拡散が起こる。そして温度を変化させてその拡散の頻度を調べることで、GeアドアトムとPbアドアトムの交換のためのエネルギーバリアは0.54 eVと見積もられている。本研究で用いたSn/Ge(111)-c(2×8)表面では室温でSnの拡散が起こるかどうかを調べるために93個のSnアドアトムと441個のGeアドアトムを含む15.9×15.9 nm²の範囲をNC-AFMで5.4時間観察した。その際、探針が試料に影響を及ぼさないように探針-試料間の相互作用力が十分小さくなるようにして観察した。その結果、5.4時間の間、どのSn原子も拡散しないことを確認した。これにより拡散の割合は1原子1秒当たり 5.7×10^{-7} 回よりも少ないことがわかり、室温におけるPb/Ge(111)-c(2×8)表面でのPb原子の拡散の割合の1原子1秒当たり 1.1×10^{-2} 回¹⁸⁾と比べて、4桁以上小さいことがわかった。このことは、Sn原子のほうが、Pb原子に比べて下地のGe原子と強く共有結合しているためであると考えられ、Sn/Ge(111)-c(2×8)表面が室温で安定であることを示唆する。

今回、我々は探針-試料間の相互作用力を強くすると、探針を用いてSnアドアトムとGeアドアトムの交換を引き起こすことができることを発見した。Fig. 3が、表面に埋め込まれた異種原子の位置を探針を用いて意図的に交換できることを示した最初の実験である。ほんのわずかなSnアドアトムを、Ge表面に混在させている。Fig. 3の(a)~(c)は同じスキャン範囲であり、Fig. 3(a)中の上端にある矢印が示すように上から下へ低速スキャンしている。まずFig. 3(a)に示されるように、周波数シフト-7.0 Hzで凹凸像をとると、中央付近に矢印で示されるようなSnアドアトムが画像化された。この周波数シフトでは、ただ表面を画像化するだけである。次にFig. 3(b)に示されるように、画像の上端から点線で示されたラインまでは周波数シフトを-7.2 Hzで、点線で示されたラインから下端までは周波数シフトを-7.0 Hzで画像をとった。すると、Fig. 3(a)で画像化されているSnアドアトムだけでなく、①、②の矢印で示されたような新たなSnアドアトムの輝点が画像化された。最後に再び、周波数シフト-7.0 HzでFig. 3(c)の凹凸像をとった。Fig. 3(a)と(c)を見比べると、Fig. 3(c)のSnアドアトムの位置はFig. 3(a)と比べて、原子2つ分だけ下方向に移動していることがわかる。またFig. 3(a)の中心付近には、1つのSnアドアトムしかなかったのに対してFig. 3(b)ではSnアドアトムが

Fig. 3. Sequential NC-AFM topographic images of Sn/Ge(111)-c(2×8) illustrating the method of the XY scanning Atom-interchange manipulation. NC-AFM image (a) before manipulation and (c) after manipulation. Frequency shift was -7.0 Hz and cantilever oscillation amplitude was 25 nm. Slow scan direction was downward as shown by the arrow in the top of Fig. 3(a). (b) While Sn adatom was manipulated downward during the XY scanning and same Sn adatom was imaged as three times at a frequency shift value of -7.2 Hz, the XY scanning Atom-interchange stopped at frequency shift value of -7.0 Hz.

3つ画像化されているように見える。このことは、次のようにして説明できる。Fig. 3(a)と(c)のように周波数シフトが-7.0 Hzでは、Snアドアトムは動かないが、Fig. 3(b)のように周波数シフトが-7.2 Hzになっ

て、探針が試料に近づいて相互作用力が増すと Sn アドアトムが低速スキャン方向に移動する。Fig. 3 (b) では、まずももとの位置にいた Sn アドアトムを画像化する。そして、画像化し終わった後に、Sn アドアトムが 1 つ下の位置に瞬時に移り、探針を通り越し先回りをする。そして図中の①のように再び同じ Sn アドアトムを画像化する。さらに①の Sn アドアトムを画像化し終わった後に、下の位置に瞬時に移り、再び図中の②のように同じ Sn アドアトムが画像化される。②の位置にある Sn アドアトムを画像化し終わる前に点線の位置で周波数シフトを -7.0 Hz に戻すと、Sn アドアトムの動きを止めることができた。このように通常の画像を測定する XY スキャンによって原子操作する方法は、Ag(110) 表面上に吸着した Ag 原子で報告されておりスキニングモード原子操作と呼ばれている¹⁹⁾。我々の場合、Ge 表面に埋め込まれた Sn アドアトムが移動するということは、Sn アドアトムは隣接する Ge アドアトムと位置を交換しながら移動していることを意味し、今までと全く異なったタイプの原子操作であるといえる。我々は、この原子操作を「交換型原子操作」と名づけた。

スキニングモード原子操作では、表面にいくつかの Sn アドアトムが存在したときに、それらを独立に制御してやることはできないという問題がある。そこで、微小領域でベクトルスキャンを行い、交換型原子操作を行った²⁰⁾ (Fig. 4)。Fig. 4 (a) と (c) は同じスキャン範囲であり、原子の交換が起こらない周波数シフト -8.3 Hz で画像をとっている。Fig. 4 (a) の矢印で示した Sn アドアトムのみを右上に操作して、Fig. 4 (c) の矢印で示される位置へ動かした。その方法について述べる。まず Fig. 4 (a) の画像をとった後、矢印の Sn アドアトムを動かすために、Fig. 4 (a) 中の四角で囲んだ範囲をスキャンする。この時、交換したい Sn アドアトムと Ge アドアトムを結ぶ線と高速スキャン方向が一致するようにスキャン方向を回転させている。その時の画像が Fig. 4 (b) に示されている。初めは、通常どおりのスキャンを行うが、交換したい Sn アドアトムと Ge アドアトムの真上のラインを探針がスキャンする時に、(Fig. 4 (b) 中の①の矢印で示したライン) 低速スキャンを止める。したがって、Fig. 4 (b) 中の①の矢印のラインから終わりまでは、同じラインの繰り返しの時間経過が画像化されたものである。このベクトルスキャン中、Sn アドアトムから Ge アドアトムへ向かうスキャンの時は、探針を試料に近づけて表面をなぞり、帰りの Ge アドアトムから Sn アドアトムへ向かうスキャンの時は、強く相互作用しないように、探針を試料から 1Å 程度離して元の位置へ帰るようにスキャンする。次に、探針を用いて原

Fig. 4. Sequential NC-AFM topographic images of Sn/Ge (111)-c(2×8) illustrating the method of the vector scanning Atom-interchange manipulation. NC-AFM image (a) before manipulation and (c) after manipulation. Frequency shift was -8.3 Hz and cantilever oscillation amplitude was 18 nm. In order to manipulate the Sn atom pointed by the white arrow in Fig. 4 (a) and (c), a small area containing the Sn atom was scanned (white rotated square in Fig. 4 (a)). Fast scan direction was aligned with the line connecting the centers of the Sn and Ge adatoms selected for manipulation. The surface was imaged until the line connecting the centers of the adatoms (marked with the arrow of ①) was reached, and the slow scan was stopped at this position. And the frequency shift value was changed to -11.3 Hz (arrowed by ②) for manipulation and the scan was continued until the interchange occurs (arrowed by ③). These line scans were performed by lifting the oscillating tip above the surface on the way back.

Fig. 5. NC-AFM topographic image of ‘Atom inlay’, that is, artificial pattern formed from embedded Sn adatoms, in the plane of the Ge(111)-c(2×8) surface at room temperature. Frequency shift was -4.6 Hz and cantilever oscillation amplitude was 16 nm.

子の交換を引き起こすために周波数シフトを -11.3 Hzに変え、探針-試料間距離を減少させる (Fig. 4 (b) 中の②の矢印で示したライン)。②矢印のラインで、コントラストが変化しているのは周波数シフトを変化させて、探針が試料に近づいたためである。そうして、何度か同じラインをスキャンしていると、ある瞬間 Sn アドアトムと Ge アドアトムが交換する。それは、Fig. 4 (b) 中の③の矢印のラインで、アドアトムのコントラストが入れ替わっていることから知ることができる。このようにして、ある Sn アドアトムと Ge アドアトムを交換したい場合、その2つのアドアトムのみを含むように、さらに Sn アドアトムを動かしたい方向にのみ探針を表面に近づけてベクトルスキャンすることによって、その2つを方向も制御して交換できることがわかった。これにより、Sn アドアトムを動かす方向を自由に決めることができるので、表面にいくつかの Sn アドアトムが存在したときでも、隣り合う任意の Sn アドアトムと Ge アドアトムを交換してアドアトムの配置を組み替えることができる。

この方法で制御よく Sn アドアトムを動かすことができることを示すために、Sn 原子で書かれた「Sn」という原子埋め込み文字を作成した。Fig. 5 が三次元表示された原子埋め込み文字の NC-AFM 像である。また、Fig. 6 に原子埋め込み文字を作成する過程を示す。Fig. 4 で示される方法で交換型原子操作を 120 回以上繰り返して、Sn/Ge(111)-c(2×8) 表面上のアドアトムの配置を組み替えて作成した。(a) から (i) まで9時間の間、安定に室温 NC-AFM を動作させた。各フレームにおける同一の Sn アドアトムを図中の白矢印で示している。

Fig. 6. Snap shots of NC-AFM topographic images in the process of creating the Atom inlay by more than 120 times Atom-interchange manipulation. The same Sn adatom is pointed by the white arrow in each image.

原子埋め込み文字は室温で作成され、室温でも長時間安定に存在できる。この実験により熱ドリフトが存在する室温環境下で、AFM を用いた安定な原子操作・組立が可能であることが初めて実証された。

本研究は単に水平原子操作をして文字を書いたというだけでなく、以下のような様々な意義や課題を与えてくれた。

1. 今回、発見した交換型原子操作という新しい原子操作の手法は、表面に埋め込まれた異種元素のアドアトムを探針を用いて交換するというもので、現象それ自体興味深いものである。例えば、Sn/Ge(111)-c(2×8) 表面では、約 $8\text{\AA}$ も距離が離れた Sn アドアトムと Ge アドアトムを交換しているが、どのような順序で、もしくはどのような通り道で交換が起こっているか未だ不明である。今後、交換に必要な相互作用力の定量化、相互作用ポテンシャル、理論計算等でメカニズムの解明が必要である。
2. 室温で初めて水平原子操作・組立が可能になった。本研究では、下地と強く結合している Sn と Ge という共有結合性の元素を用いた点でも意義が大きい。我々が作成した原子埋め込み文字は半導体で

ある下地と共有結合力で強く結ばれており、だからこそ室温環境下で安定に存在できる。結合が強いこのような原子を巧みに操る方法が交換型原子操作である。

3. この研究はAFMを用いた初めての単原子レベルからのナノ構造の創製である。このことはNC-AFMのすぐれた可能性を示したのみならず、STMでは原理的に不可能である絶縁体表面上でのナノデバイス作成へとつながる。

4. ま と め

我々是非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) を用いた新しい原子操作の手法である「交換型原子操作」の手法を発見した。交換型原子操作とは、表面に探針を近づけベクトルスキャンすることで表面に埋め込まれた異なる元素の位置を直接入れ替える方法である。今回、Sn原子がGe表面に埋め込まれたSn/Ge(111)-c(2×8)表面が、室温環境下で安定であることを実証した上で、この表面でSnアドアトムとGeアドアトムが交換型原子操作により意図的に交換できることを示した。さらに、室温環境下で初めて原子レベルのナノ構造である「原子埋め込み文字」をこの表面に創製することに成功した。本研究は、室温でのAFMを用いた原子操作・組立の最初の実験であり、今後ボトムアップテクノロジーの基盤技術になる可能性がある。

謝 辞

科学技術振興調整費戦略的研究拠点育成プログラム「フロンティア研究機構研究拠点構想」、大阪大学21世紀COEプログラム「物質機能の科学的解明とナノ工学の創出」の支援を受けて行われた。

文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- 2) D.M. Eigler and E.K. Schweizer: *Nature* **344**, 524 (1990).
- 3) 西嶋光昭: *真空* **47**, 748 (2004).
- 4) 西嶋光昭: *真空* **47**, 756 (2004).
- 5) K.-F. Braun and K.-H. Rieder: *Phys. Rev. Lett.* **88**, 96801 (2002).
- 6) S.-W. Hla, K.-F. Braun, B. Wassermann and K.-H. Rieder: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 208302 (2004).
- 7) M.F. Crommie, C.P. Lutz and D.M. Eigler: *Science* **262**, 218 (1993).
- 8) H.C. Manoharan, C.P. Lutz and D.M. Eigler: *Nature* **403**, 512 (2000).
- 9) A.J. Heinrich, C.P. Lutz, J.A. Gupta and D.M. Eigler: *Science* **298**, 1381 (2002).
- 10) N. Nilius, T.M. Wallis and W. Ho: *Science* **297**, 1853 (2002).
- 11) G.V. Nazin, X.H. Qiu and W. Ho: *Science* **302**, 77 (2003).
- 12) G. Binnig, C.F. Quate and Ch. Gerber: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- 13) T.R. Albrecht, P. Grutter, D. Horne and D. Rugar: *J. Appl. Phys.* **69**, 668 (1991).
- 14) S. Morita, R. Wiesendanger and E. Meyer (Eds.): "Non-contact Atomic Force Microscopy" (Springer, Berlin, Heidelberg) 2002.
- 15) N. Oyabu, O. Custance, I. Yi, Y. Sugawara and S. Morita: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 176102 (2003).
- 16) M.A. Lantz, H.J. Hug, R. Hoffmann, P.J.A. van Schendel, P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff and H.-J. Guntherodt: *Science* **291**, 2580 (2001).
- 17) M. Abe, Y. Sugimoto and S. Morita: *Nanotechnology* **16**, S 68 (2005).
- 18) E. Ganz, S.K. Theiss, I.-S. Hwang and J.A. Golovchenko: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1567 (1992).
- 19) J.T. Li, W.-D. Schneider and R. Berndt: *Appl. Phys. A* **66**, S675 (1998).
- 20) Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama, N. Oyabu, O. Custance and S. Morita: *Nature Materials* **4**, 156 (2005).