複素ナノ構造体を組み立てる —原子間力顕微鏡で原子を識別・操作・組立—*

森田 清三^{*1}・杉本 宜昭^{*1}・大藪 範昭^{*1}・O. クスタンセ^{*1}
阿部 真之^{*1}・P. ポウ^{*2}・P. ジェリネク^{*3}・R. ペレッツ^{*2}

Assembly of Complex Nano-Structure from Single Atoms —Chemical Identification, Manipulation and Assembly by AFM—

Seizo MORITA^{*1}, Yoshiaki SUGIMOTO^{*1}, Noriaki OYABU^{*1}, Óscar CUSTANCE^{*1},
Pablo POU^{*2}, Pavel JELINEK^{*3} and Rubén PÉREZ^{*2}

^{*1}Department of Electrical, Electronic and Information Engineering, Osaka University,
Yamada-Oka 2-1, Suita, 565-0871 Osaka

^{*2}Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

^{*3}Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Cukrovarnicka 10, 162 53, Prague, Czech Republic

(Received November 11, 2006, Accepted January 13, 2007)

An atomic force microscope (AFM) under noncontact and nearcontact regions operated at room-temperature (RT) in ultrahigh vacuum, is used as a tool for topography-based atomic discrimination and atomic-interchange manipulations of two intermixed atomic species on semiconductor surfaces. Noncontact AFM topography based site-specific force curves provide the chemical covalent bonding forces between the tip apex and the atoms at the surface. Here, we introduced an example related to topography-based atomic discrimination using selected Sn and Si adatoms in Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) surface. Recently, under nearcontact region, we found a lateral atom-interchange manipulation phenomenon at RT in Sn/Ge(111)-c(2×8) intermixed sample. This phenomenon can interchange an embedded Sn atom with a neighbor Ge atom at RT. Using the vector scan method under nearcontact region, we constructed “Atom Inlay”, that is, atom letters “Sn” consisted of 19 Sn atoms embedded in Ge(111)-c(2×8) substrate. Using these methods, now we can assemble compound semiconductor nanostructures atom-by-atom.

1. はじめに

高機能な材料やデバイスは、一般に、ステンレスのような「合金」、半導体レーザに使われている「混晶」、半導体デバイスに使われる「不純物半導体」、高機能「セラミクス」などのように、多種類の元素から出来た複素構造体である。したがって、将来、高機能なナノ材料やナノデバイスも多種類の元素を組み合わせた複素ナノ構造体で作ることが必要となる時代が到来する。それゆえ、次世代技術として、個々の原子を見て、元素を識別して、特定の元素を設計通りの場所に操作して、非周期で準安定なナノ材料やナノデバイスでも個々の原子から自由に組み立てられる「多元素系のボトムアップ技術（人工的複素ナノ構造体組立技術）」の開発が重要と思われる。

2. 本研究の目的

我々は、**Fig. 1**に示すような、多元素からなる人工の複素ナノ構造体を作る新しいボトムアップ・ナノテクノロジーを開発中である。具体的には、個々の原子の識別・操作・組立が出来る高性能・高分解能の超高真空原子間力顕微鏡（UHV-AFM）を開発して、個々の原子を元素識別して[**Fig. 1(a)**]、次に、選択した特定の元素を予め決めた位置に動かして[**Fig. 1(b)**]、最後に、多元素からなる人工の複

素ナノ構造体を構築する[**Fig. 1(c)**]方法の研究である。ここ数年の研究で、我々が開発した自家製のUHV-AFMが、非接触と擬似接触モード下で、元素識別イメージング^{1,2)}や個々の選択した原子の垂直や水平原子操作³⁻⁶⁾に大きな威力を発揮することが確認できた。

3. 個々の元素の非破壊識別

走査型トンネル顕微鏡（STM）などでは、通常、元素の同定は凹凸像の高さの差（元素コントラスト）から行う。非接触AFM像では、Sn/Ge(111)-c(2×8)中のSnやGe原子、Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)モザイク相¹⁾中やSn/Si(111)-(7×7)¹⁾中のSnやSi原子のように、2元素が混在した表面で異なる凹凸差（元素コントラスト）を有する像が得られる。しかし、凹凸差を測る「元素識別像」は、原子的に平坦な試料表面を必要とし、凹凸差（元素コントラスト）が探針-試料間距離に強く依存する²⁾とか、2元素の混在比を変えないと元素の同定が出来ない²⁾などの限界が有る。また、我々は、凹凸差には周辺原子の元素依存性や化学結合効果が強く現れることを見出し、凹凸に依存しない元素同定法の開発が必要であることを明らかにしてきた。さらに、ナノ構造体はそれ自体の凹凸が有り、高さに依存する非接触AFM像のような元素同定法は、本来、使えない。

そこで、我々は、室温で凹凸差に依存せず、個々の原子の原子間力の差から直接的に元素識別できる新しい方法として、個々の原子の精密な原子間力の探針-試料間距離依存性の測定方法を開発した。具体的には、アトムトラッキング法⁷⁾で室温の熱ドリフトを補正することにより、**Fig. 2(a)**

* 平成18年11月8日 第47回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 大阪大学工学研究科（〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1）

^{*2} マドリッド自治大学（28049 マドリッド、スペイン）

^{*3} チェコ科学アカデミー（1862 53, プラハ、チェコ共和国）

Fig. 1 Models of (a) chemical identification, (b) selective atom manipulation and (c) artificial nanostructuring.

Fig. 2 Site-specific frequency shift curves of selected Sn and Si adatoms indicated by white arrows in inset noncontact AFM topography ($\Delta f = -5.4$ Hz and 8.5×8.5 nm²) of Sn/Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface. (b) Site-specific short-range force curves of selected Sn and Si adatoms.

の挿入図中の白矢印で示した Si 原子や Sn 原子のように、探針を特定の原子上に長時間固定して、同じ原子上で繰り返し測定した多くの周波数シフトカーブを加算平均⁸⁾して、Fig. 2(a)の特定の原子上で精密な周波数シフトカーブを測定した。さらに、特定原子上の周波数シフトカーブをフォースカーブに変換してから、ファンデルワールス力による長距離力を引き算して、Fig. 2(b)のような選択した特定原子の短距離力フォースカーブを得た。このように、我々は、選択した特定の原子の精密な「原子間力スペクトロスコピー」、すなわち、Fig. 2(b)に示すように、Sn/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)表面の選択した特定の Si と Sn 原子の室温での短距離力の探針-試料間距離依存性を室温で実現した²⁾。この原子間力スペクトロスコピーでは、凹凸差で元素識別せず、(原子間に働く短距離の)力の差(共有結合力)で元素識別するので、原子的に平坦な試料表面を必要としない。また、我々は、極最近、Si 原子と他元素(Sn 原子など)との共有結合力の比は、AFM テコに依存せず元素に依存した定数であることも見出している。

4. 個々の原子の原子操作とナノ構造体の組立

我々は、低温(LT)と室温(RT)の非接触と擬似接触モード AFM で、機械的垂直・水平原子操作の実験に成功した³⁻⁶⁾。特筆すべき点は、「異種原子交換型水平原子操作現

Fig. 3 NC-AFM images of (a) before and (b) after lateral atom manipulation to construct "Atom Inlay".

象」^{4,5)}を初めて見出し、その現象を利用して室温で「原子埋め込み文字」の構築に成功した事である。この原子埋め込み文字の創製では、Ge(111)-c(2×8)基板に埋め込んだ19個の Sn 原子でスズ原子のシンボル "Sn" [Fig. 3(b)] を120回の異種原子交換型水平原子操作を行って9時間掛けて描いた^{4,5)}。明るい輝点が少し大きい Sn 原子で、暗い輝点は少し小さい Ge 原子である。したがって、この原子埋め込み文字は、「凸の原子埋め込み文字」となっている。また、新た

に、「異種原子交換型垂直原子操作現象」も見出して、12回の異種原子交換型原子操作を1.5時間で行い、Si原子でシリコン原子のシンボル“Si”を描いて、「凹んだ原子埋め込み文字」の創製にも成功している。

5. 終わりに

ここで紹介したように、高性能・高分解能な原子間力顕微鏡は急激な進歩を遂げつつある⁹⁾。その結果、個々の原子を見て、元素を識別して、特定の元素を設計通りの場所に操作して、非周期で準安定なナノ材料やナノデバイスでも個々の原子から自由に組み立てられる「多元素系のボトムアップ技術（人工的複素ナノ構造体組立技術）」の開発に必要な基盤技術に目処が付きつつある。現在、次のステージ、すなわち、(1)Si原子と他元素との共有結合力の比の実験と計算機シミュレーションによるデータベース作成による個々の原子の非破壊識別法確立、(2)非周期で準安定なナノ材料やナノデバイスの人工的組立への挑戦と問題点の洗い出し、(3)非周期で準安定なナノ材料やナノデバイスの人工的組立のための位置決めシステムの開発、(4)原子観察・識別・操作・組立に基づいたボトムアップ技術と微細加工や薄膜成長のようなトップダウン技術との真の融合のための装置や融合プロセスの開発、

(5)シミュレーションによる高機能な複素ナノ材料やナノデバイスの設計、(6)設計された高機能な複素ナノ材料やナノデバイスの試作など、21世紀の基盤技術となる新たに挑戦すべき重要課題がすぐ近くに見えてきた。

〔文 献〕

- 1) Y. Sugimoto, M. Abe, K. Yoshimoto, O. Custance, I. Yi and S. Morita: Appl. Surf. Sci., **241** (2005) 23.
- 2) Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelinek, S. Morita, R. Perez, and M. Abe: Phys. Rev. B, **73** (2006) 205329.
- 3) N. Oyabu, O. Custance, I. Yi, Y. Sugawara and S. Morita: Phys. Rev. Lett., **90** (2003) 176102.
- 4) N. Oyabu, Y. Sugimoto, M. Abe, O. Custance and S. Morita: Nanotechnology, **16** (2005) S112.
- 5) Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama, N. Oyabu, O. Custance and S. Morita: Nature Materials, **4** (2005) 156.
- 6) N. Oyabu, P. Pou, Y. Sugimoto, P. Jelinek, M. Abe, S. Morita, R. Perez and O. Custance: Phys. Rev. Lett., **96** (2006) 106101.
- 7) M. Abe, Y. Sugimoto, O. Custance, and S. Morita: Appl. Phys. Lett., **87** (2005) 173503.
- 8) M. Abe, Y. Sugimoto, O. Custance, and S. Morita: Nanotechnology, **16** (2005) 3029.
- 9) S. Morita, R. Wiesendanger and E. Meyer (eds): “Noncontact Atomic Force Microscopy” (Springer, NanoScience and Technology Series, Berlin, 2002).