非接触型非線形誘電率顕微鏡による Si(111)-7×7 表面およびフラーレン分子の観察

小林慎一郎^{*1}・広瀬 龍介^{*1,*2}・長 康雄^{*1}

Observation of the Si(111)-7×7 Reconstructed Surface and Fullerene Molecule by the Non-contact Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy

Shin-ichiro KOBAYASHI^{*1}, Ryusuke HIROSE^{*1,*2} and Yasuo CHO^{*1}

^{*1}Research Institute Electrical Communication, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai City, 980-8577, Japan

(Received November 6, 2007, Accepted March 1, 2008)

The Si(111)-7×7 reconstructed surface and fullerene (C_{60}) molecules deposited on Si(111)-7×7 reconstructed surface were investigated by using a new technique called non-contact scanning nonlinear dielectric microscopy (NC-SNDM) under ultra-high vacuum conditions. A local atomic electric dipole moment distribution of Si atoms on Si(111)-7×7 reconstructed surface was resolved. This is the first successful demonstration of direct atomic dipole moment observation achieved in the field of capacitance measurement. Furthermore, both topography and induced electric dipole moment of individual C_{60} molecules as well as internal structure of the C_{60} molecule were successfully resolved with atomic-scale resolution. The NC-SNDM technique can yield the internal structure of the C_{60} molecule and the position where the charge transfer of the C_{60} molecules occurs on the Si(111)-7×7 reconstructed surface.

1. はじめに

走査型プローブ顕微鏡は大きく2種類に分けられる。1つは走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM), もう1つは走査型原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) である。両者の顕微鏡は試料の表面の凹凸を原子分解能で調べることが可能で界面物理やデバイス評価に利用されている。また、これらの顕微鏡の応用として走査型トンネル電位差計, 非接触型 AFM を利用したケルビン深針顕微鏡が開発されており研究が行われている¹⁻⁶⁾。しかし、これらは表面電位を計測することが可能でも表面にある電気双極子モーメントは直接観測できない。それに対し、最近我々が開発してきた走査型非線形誘電率顕微鏡 (Scanning nonlinear dielectric Microscopy: SNDM) は強誘電体の180° domain 構造 (上下方向の電気双極子モーメントの識別) を静電容量測定より観察することが可能な顕微鏡である。

SNDM は感度が $10^{-22} \sim 10^{-23} \text{F}$ と非常に高く試料の微小な静電容量の変化を計測できるため、微視的に180° domain 構造を有する強誘電体の分極分布 (電気双極子モーメントの向き) を調べることが可能である⁷⁻¹¹⁾。そのため、半導体 flash memory 内の電荷分布にも成功している^{12,13)}。この様に SNDM は試料表面における静電容量 (電気双極子モーメント) を高感度に測定することが可能な顕微鏡である。

一方、原子レベルでの表面評価には超高真空・非接触状態での計測が必要である。SNDM もまた非接触計測が可能である。現在、原子レベルの表面での電気双極子モーメントを計測するため超高真空下での非接触型 SNDM (Non-cont SNDM, NC-SNDM)¹⁴⁾の開発を進めており、原子の配列を伴った試料の凹凸像や分極像が得られている。その中でも有

名な表面である Si(111)-7×7 構造とその上にフラーレン分子 (C_{60}) を置いた表面の電気双極子モーメントの存在が NC-SNDM 計測によって明らかになりつつある。

Si(111)-7×7 構造は Si(111)の表面にバルクの構造とは異なる再構成面を形成する。これは Si(111)の表面に多数存在する dangling bond を減少させ表面エネルギーを下げるためである。Fig. 1(a), (b)は Si(111)-7×7 構造を表す。単位格子あたり19個の dangling bond が adatom 上に存在し、Fig. 1(b)から推測できるように表面に形成される adatom は下の3つの Si 原子と共有結合するため adatom 下側の電子密度が増加する。したがって、adatom 上で上向きの電気双極子モーメントが形成されると予想される。一方、adatom 以外の領域の表面では Si 単結晶の構造と大きな違いはなく

Fig. 1 Si(111)-7×7 reconstructed surface. (a) top view (b) side view

^{*1} 東北大学電気通信研究所 (〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

^{*2} エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社 (〒410-1393 静岡県駿東郡小山町竹の下36-1)

電気双極子モーメントは形成されないと推測される。したがって、NC-SNDM を用いることで adatom での電気双極子モーメントを計測できると期待される。

Si(111)-7×7 構造上に置かれた C₆₀ の表面も良く知られた表面である¹⁴⁻²¹⁾。C₆₀ は球形分子なので電気双極子モーメントは持たないが、Si(111)-7×7 構造との相互作用が大きいので界面で様々な性質を発現する。特徴を以下で簡単に述べる。Si(111)-7×7 構造上で C₆₀ は決まったサイトに位置する¹⁴⁾。Si(111)-7×7 構造で C₆₀ が最も高い確率で位置する場所は三回対称サイト (3 つの adatom が形成する三角形) である。これは、C₆₀ も三回対称構造であることを考慮すると理解できる。順に corner hole, 二回対称サイトと位置する傾向がある¹⁴⁾。他の性質として、Si(111)-7×7 構造は多数の dangling bond を有するため、電子を受け取りやすい C₆₀ と dangling bond の間で電荷移動が起こり、界面で下向きの電気双極子モーメントが誘起される¹⁸⁾。この性質と Si(111)-7×7 構造の adatom の位置に存在する上向きの電気双極子モーメントを考慮すると、上下の電気双極子モーメントが表面に存在することになり、NC-SNDM にとって有効な表面である。また、C₆₀ の被覆率がさらに大きくなると C₆₀ 分子膜が Si(111)-7×7 構造上に形成され、C₆₀ と Si(111)-7×7 構造の間に不整合が生じることも知られており¹⁷⁾、界面での電気双極子モーメントの誘起の有無は C₆₀ 分子膜と Si(111)-7×7 構造の結合状態を反映すると予想される。これも NC-SNDM における分極計測で判定できる可能性がある。

本研究では、Si(111)-7×7 構造とその上に C₆₀ を置いた表面の NC-SNDM 計測を超高真空中で行い、凹凸像ばかりでなく表面の電子状態を静電容量計測から調べ表面の電気双極子モーメントの性質およびその起源について報告する。

2. 原 理

2.1 SNDM⁸⁾

SNDM の測定原理について述べる。測定面に対して垂直な成分 (z 方向) のみを考え、非線形性まで考慮すると誘電体中の電束密度 D と電場 E の関係は、

$$D_3 = P_{s3} + \epsilon(2)E_3 + \frac{1}{2}\epsilon(3)E_3^2 + \frac{1}{6}\epsilon(4)E_3^3 + \dots \quad (1)$$

となる。 $\epsilon(2)$, $\epsilon(3)$, $\epsilon(4)$, ... は線形および非線形誘電率を表わしており、電束密度を電場で展開したときの 1, 2, 3 次の展開係数である。ここで異方性を持たない材料の場合、偶数次の非線形誘電率はゼロになるが、異方性を持つ材料の場合は偶数次が存在する。特に、強誘電体の場合、奇数次の非線形誘電率の符号は自発分極の向きに対応して変化する。奇数次の非線形誘電率の符号を検出することで強誘電体の分極の向きを決定することができる^{22,23)}。

一方、SNDM は印加する交流電場によって変調された静電容量を計測する。簡単のため、平行平板コンデンサを考える。この試料に交流電場 $E_p = E_0 \cos(\omega_p t)$ を印加すると試料の容量が微小に変化し、その容量変化 ΔC_d と変調をかける前の静電容量 C_s の比は、

$$\frac{\Delta C_d}{C_s} = \frac{\epsilon(3)}{\epsilon(2)} E_0 \cos(\omega_p t) + \frac{1}{4} \frac{\epsilon(4)}{\epsilon(2)} E_0^2 \cos(2\omega_p t) + \dots \quad (2)$$

となる、この式は試料の容量変化を周波数で分離できることを表し、さらに分離された容量変化に対応する信号が各々の非線形誘電率の次数に対応していることを示している。具体的には印加した電場と同じ周波数成分の容量変化は $\epsilon(3)$, 2 倍の周波数成分は $\epsilon(4)$, 3 倍の周波数成分は $\epsilon(5)$ に対応している。また、180° domain 構造を有する強誘電体の場合、非線形誘電率のうち奇数次の係数のみが対称性の破れによって符号が反転する。したがって、印加する交流電場の周波数に対して奇数次の周波数成分を計測すれば 180° domain 構造すなわち上下の電気双極子モーメントの識別を分極像として計測することができる。

2.2 NC-SNDM¹³⁾

Fig. 2 に NC-SNDM の schematic diagram を表す。SNDM 測定は試料に交流電場 $E_p = E_0 \cos(\omega_p t)$ を印加したとき、式(2)より各周波数成分を持つ容量変化が起きる。NC-SNDM では各周波数成分のうち最初の項 ω_p と 2 番目の項 $2\omega_p$ を利用する。分極がある場合、 $2\omega_p$ 成分は分極の反転に影響されない成分であり空間分解能も高いため^{13,25)}、 $2\omega_p$ 成分を lock-in amplifier で検波し、その振幅を feedback 信号に用いることで凹凸像が得られる。また同時に ω_p 成分も検出でき、振幅および位相 (または、 $A \cos \theta$, $A \sin \theta$ 成分) を計測することで、位相の値 (0 または π) および $A \cos \theta$ の符号から表面における電気双極子モーメントの向きが決定できる。また ω_p の振幅はそのときの容量変化 ΔC_d を表し静電容量-印加電圧依存性における変化量を計測できる。

3. 実験方法

Si(111)-7×7 構造は Si(111) の基板を 600°C で一晩 baking し、その後 1 分間 1000°C を保ち再構成面を作製する。また、C₆₀ は蒸着法で Si(111)-7×7 構造に置かれる。深針は電解研磨した PtIr を用いている。NC-SNDM 測定は試料作製と同一の真空中 ($P \sim 10^{-8}$ Pa) で行う。

Fig. 2 Schematic diagram of the non-contact scanning non-linear dielectric microscopy (NC-SNDM).

4. 実験結果および考察

4.1 Si(111)- 7×7 構造の NC-SNDM^{24,25)}

Fig. 3 は Si(111) 面で誘起される電気双極子モーメントの電圧 $V_{\text{bias}}^{\text{DC}}$ 依存性を表す。 $V_{\text{bias}}^{\text{DC}}$ は試料の下部電極より印加され、左から $V_{\text{bias}}^{\text{DC}} = -1.0 \text{ V}$, -0.5 V , 0 V , $+0.5 \text{ V}$ の場合の凹凸像および分極像になる。上図は $\epsilon_{\text{local}}(4)$ 信号を深針と試料の距離を一定に保つための feedback 信号に用いた凹凸像である。下図は $\epsilon_{\text{local}}(3)$ 信号の分布像（分極像）であり、赤色が上向きの電気双極子モーメントに相当し、青色が下向きの電気双極子モーメントに相当する。 Si(111)- 7×7 構造は表面

Fig. 3 Bias voltage dependence of local dipole moment induced on the Si(111) surface. The bias voltage was applied to the bottom of specimen, and the tip was grounded, so that the application of a positive bias voltage induced a positive dipole moment in the upward direction. The upper images show the topography from the $\epsilon_{\text{local}}(4)$ feedback signal in which individual Si atoms were observed. The lower images show the $\epsilon_{\text{local}}(3)$ signal in which the red color of the $\epsilon_{\text{local}}(3)$ signal shows that the direction of dipole moment is positive (upward), while the blue color of the $\epsilon_{\text{local}}(3)$ signal shows that the direction of dipole moment is negative (downward).

において異方的な分子的な構造を形成する。 adatom に相当する Si 原子が最上部に位置し、下の 3 つの Si 原子と共有結合した構造となる。したがって、電子の分布は adatom の Si 原子の位置より内部に電子の偏りが生じる。そのため adatom では上向きの電気双極子モーメントが形成されることが推測できる。 $\epsilon_{\text{local}}(3)$ 信号の符号に注目すると adatom で正になる傾向を示す。これは上向きの電気双極子モーメントの存在を意味する。さらに、 $V_{\text{bias}}^{\text{DC}} = -0.5 \text{ V}$ の場合、 corner hole および adatom 以外の領域で符号が負に変化する。これらの領域では表面構造から Si 結晶内部の常誘電性が表面にも出てくるため印加する電場と同じ向きの電気双極子モーメントが誘起される。 $\epsilon_{\text{local}}(3)$ 信号の強さは $V_{\text{bias}}^{\text{DC}} = -1.0 \text{ V}$ の場合さらに大きくなり外部電場によってさらに大きな下向きの電気双極子モーメントが誘起されていることを示唆する。当然、 $V_{\text{bias}}^{\text{DC}} = +0.5 \text{ V}$ の場合は外部電場によって上向きの電気双極子モーメントが誘起されるので $\epsilon_{\text{local}}(3)$ 信号は全体的に正になる。

さらにこの機構を明確にするために、 $V_{\text{bias}}^{\text{DC}} = -0.5 \text{ V}$ の場合の詳細な実験を行った。その結果が **Fig. 4(a)**, **Fig. 4(b)** である。 **Fig. 4(a)** は $\epsilon_{\text{local}}(4)$ 信号を feedback 信号に用いた凹凸像である。 **Fig. 4(b)** は凹凸像と同じ領域の分極像 ($\cos \theta$, $A \cos \theta$) である。 $\cos \theta$ の分布像は電気双極子モーメントの向きのみを表す ($\uparrow$ が正, $\downarrow$ が負)。凹凸像と比較すると、 adatom の位置で $\cos \theta$ の分布像は正になり、それ以外の領域で負になる。これは、 adatom で上向きの電気双極子モーメントの存在と、それ以外の領域で Si 単結晶の常誘電性による下向きの電気双極子モーメントが誘起されることを示唆する。さらに、電気双極子モーメントの大きさの情報を含んだ $A \cos \theta$ の分布像に注目すると $V_{\text{bias}}^{\text{DC}} = -0.5 \text{ V}$ で adatom とそれ以外の領域で絶対値がほぼ等しくなる。これは、電場

Fig. 4 (a) Topographies taken by the $\epsilon_{\text{local}}(4)$ signal used as the feedback signal with an applied bias voltage of -0.5 V . (b) Magnified $\epsilon_{\text{local}}(3)$ images of Si adatoms obtained simultaneously with the topography.

の大きさに依存する下向き電気双極子モーメントの大きさと adatom に存在する上向きの電気双極子モーメントの大きさが同程度であることを意味する。これらの様子は **Fig. 5** の line profile (**Fig. 4(a)**の凹凸像内の白いラインに相当) から分かる。したがって、adatom に存在する上向きの電気双極子モーメントの向きは上向きで、大きさが ~ 0.5 V であることが言える。我々が NC-SNDM より明確にした Si(111)- 7×7 構造における電気双極子モーメントは **Fig. 4(b)** となる。

次に $\epsilon_{\text{local}}(3)$, $\epsilon_{\text{local}}(4)$ 信号とトンネル電流の電圧依存性について説明する。**Fig. 6** が3つの信号の電圧依存である。この測定において深針の高さは ~ 0.4 nm であり, **Figs. 3-5** の各種像を測定するために必要な高さよりわずかに大きい。さらに, 用いた短針半径は $0.75 \mu\text{m}$ であり, **Fig. 3-5** の各種像をとる場合の短針半径 (一般的には 30 nm 程度) よりも大きいことに注意されたい。したがって, **Fig. 6** の結果は Si(111)- 7×7 構造における平均的な現象を観測していると考えられる。まず, Si(111)- 7×7 構造は ~ 0.6 V の offset 電圧 b が印加された状態である。これは, **Fig. 3** で得られた adatom 上の電気双極子モーメントの大きさである 0.5 V と非常に近い値となる。また, $\epsilon_{\text{local}}(3)$ 信号は offset 電圧 ($-b = -0.6$ V) を伴って印加電圧 V_{dc} に対して3次関数となる。 $\epsilon_{\text{local}}(4)$ 信号は offset 電圧が最下点となる V_{dc} の2次関数と

Fig. 5 One-dimensional image of (a) topography and $\epsilon_{\text{local}}(3)$ (both (b) $\cos \theta$ and (c) $A \cos \theta$), which were taken along the white line in **Fig. 2** at a bias voltage of $V_{\text{bias}}^{\text{DC}} = -0.5$ V.

なる。一方, トンネル電流は良く知られた V_{dc} に対して原点を通過する擬似的な奇関数 (弱い偶関数成分を持つ) になる²⁶⁾。ここで, 常誘電体における分極は一般に印加電圧 V_{dc} に対して奇関数となる。したがって, P - V 曲線は,

$$P \propto a' V^5 + a'' V^3 + a''' V \quad (3)$$

となる。これを基本に永久電気双極子モーメントが存在する場合の分極の電圧依存性を考える。この場合 $V_{\text{dc}} = 0$ V で有限の分極 (電気双極子モーメントが誘起) が存在する。いま考えている Si(111)- 7×7 構造では $b = 0.6$ V の offset 電圧が存在する。これを永久電気双極子モーメントによる電圧とすると, 式(3)は,

$$P \propto a' (V+b)^5 + a'' (V+b)^3 + a''' (V+b) \quad (4)$$

の様に変更される。これを永久電気双極子モーメントの場合の P - V とする。NC-SNDM 測定では3種類の電圧を印加する。1つ目は試料下部より印加する直流電圧 V_{dc} , 2つ目は任意の V_{dc} のときの静電容量を検出するための微小高周波電圧 $\tilde{V}$ (100 mV_{p-p}, 2.2 GHz), 最後は試料下部より印加する交流バイアス電圧 V_{ac} ($3V_{\text{p-p}}$, 30 kHz) である。したがって, 試料に印加される全体の電圧 V は,

$$V = V_{\text{dc}} + V_{\text{ac}} + \tilde{V} \quad (5)$$

となる。永久電気双極子モーメントの分極 P も,

$$P = P_{\text{dc}} + P_{\text{ac}} + \tilde{P} \quad (6)$$

となる。ここで, P_{dc} は V_{dc} による分極, P_{ac} は V_{ac} による分極, $\tilde{P}$ は $\tilde{V}$ による分極を表す。式(5), (6)を式(4)に代入すると,

$$\begin{aligned} P &= \{P_{\text{dc}} + P_{\text{ac}}\} + \tilde{P} \\ &\propto \{a' ((V_{\text{dc}} + b) + V_{\text{ac}})^5 + a'' ((V_{\text{dc}} + b) + V_{\text{ac}})^3 \\ &\quad + a''' ((V_{\text{dc}} + b) + V_{\text{ac}})\} + \{5a' ((V_{\text{dc}} + b) + V_{\text{ac}})^4 \\ &\quad + 3a'' ((V_{\text{dc}} + b) + V_{\text{ac}})^2 + a'''\} \tilde{V} + h.o.t. \dots \end{aligned} \quad (7)$$

となる。 $\tilde{V}^2$, $\tilde{V}^3$, ... などの高次の項を無視すると, 高周波による分極 $\tilde{P}$ (すなわち, SNDM における高周波深針で測定される静電容量) は,

$$\begin{aligned} \tilde{P} &\propto \{5a' ((V_{\text{dc}} + b) + V_{\text{ac}})^4 + 3a'' ((V_{\text{dc}} + b) + V_{\text{ac}})^2 \\ &\quad + a'''\} \tilde{V} \\ &= \{5a' (V_{\text{dc}} + b)^4 + 4a'' (V_{\text{dc}} + b)^2 + a'''\} \\ &\quad + \{20a' (V_{\text{dc}} + b)^3 + 6a'' (V_{\text{dc}} + b) + 30a' (V_{\text{dc}} + b)^2 + 3a''\} V_{\text{ac}} \\ &\quad + (30a' (V_{\text{dc}} + b)^2 + 3a'') V_{\text{ac}}^2 \end{aligned}$$

Fig. 6 The DC bias voltage dependences of the $\epsilon_{\text{local}}(3)$ signal, $\epsilon_{\text{local}}(4)$ signal and tunneling current.

$$+ h.o.t. \dots \} \tilde{V} \quad (8)$$

と近似できる． $V_{ac} = V_p \cos(\omega_p t)$ ($V_p = 1.5$ V) を上式に代入すると，非線形の誘電応答は最終的には，

$$\frac{\tilde{P}(\omega_p)}{\tilde{V}} \propto (a(V_{dc} + b)^3 + c(V_{dc} + b)) \cos \omega_p t$$

$$\frac{\tilde{P}(2\omega_p)}{\tilde{V}} \propto \left(\frac{3}{4} a(V_{dc} + b)^2 + \frac{c}{4} \right) V_p \cos 2\omega_p t \quad (9)$$

が得られる．ここで，

$$a = 20a' V_p$$

$$c = 6a'' V_p \quad (10)$$

である． $\tilde{P}(\omega_p)/\tilde{V}$ ， $\tilde{P}(2\omega_p)/\tilde{V}$ は高周波による静電容量の変化に相当し， V_{ac} の周波数 $\omega_p t$ と同じ周波数成分およびその2倍の周波数 $2\omega_p t$ に相当するので，式(2)と比較すると， $\epsilon_{\text{local}}(3)$ 信号 $V\epsilon_{\text{local}}(3)$ ， $\epsilon_{\text{local}}(4)$ 信号 $V\epsilon_{\text{local}}(4)$ はそれぞれ，

$$V\epsilon_{\text{local}}(3) = a(V_{dc} + b)^3 + c(V_{dc} + b)$$

$$V\epsilon_{\text{local}}(4) = \left(\frac{3}{4} a(V_{dc} + b)^2 + \frac{c}{4} \right) V_p \quad (11)$$

となる．Fig. 6 の $\epsilon_{\text{local}}(4)$ 信号を式(11)の上式を使って fitting すると $a = 0.1 \text{ V}^{-2}$ ， $b = 0.6 \text{ V}$ ， $c = 0.4$ となる．このパラメータを使って $\epsilon_{\text{local}}(3)$ 信号を fitting すると非常に良い一致を示す．この様に，SNDM 信号の電圧依存性からも Si(111)- 7×7 構造における電気双極子モーメントの存在を初めて明確にした．

4.2 Si(111)- 7×7 構造上の C_{60} の観測

Fig. 7(a) は NC-SNDM より得られた Si(111)- 7×7 構造上の C_{60} の凹凸像である (feedback 信号は $2\omega_p$ の振幅)．印加した電圧および周波数は $2V_{p-p} + 0 \text{ V}$ ，30 kHz である．

Fig. 7(b) は Fig. 8(a) の B, B' の四角の領域を拡大し，高さ方向のスケールを変えた図である．Si(111)- 7×7 構造が明瞭に観測され，4.1の結果と一致する．また，Fig. 7(a)の隆起物が C_{60} であることを確かめるため，line profile を調べた．

Fig. 7(c) は Fig. 7(a) の A-A' の line profile である．2 つ隆起物が見られる．これらの高さは $\sim 1 \text{ nm}$ で C_{60} の大きさとほぼ一致する．幅は $2 \sim 3 \text{ nm}$ となり， C_{60} の直径より大きい．この傾向は STM でも同じ傾向を示すことが知られている¹⁴⁾．他の隆起物も高さが $\sim 1 \text{ nm}$ ，幅 $2 \sim 3 \text{ nm}$ となるので，これらの隆起物は C_{60} であると考えられる．次に， C_{60} の内部構造がどのように観測されるのか興味があるが，この試料の凹凸像では明確に観測されていない．しかしながら，以下で述べるように，NC-SNDM 測定の特徴である同時測定の容量変化 (ω_p の振幅) 像において C_{60} の内部構造が明瞭に観測される (Fig. 11)．

Fig. 8 は表面像と同時に得られる分極像である．凹凸像は Fig. 7(a) と同じものである．分極像に注目すると，ほとんどの C_{60} の位置で位相が反転する傾向がある． C_{60} が三回対称サイトに位置し易いことを考慮すると，今回の被覆率はほとんどの C_{60} が三回対称サイトに位置していることが予想される．Si(111)- 7×7 構造の adatom の位置に存在する上向きの電気双極子モーメントを考慮すると， C_{60} の位置で下向きの電気双極子モーメントが誘起されていることが期待される． C_{60} が球状分子であることを考慮すると， C_{60} で下向きの電気双極子モーメントが誘起されることは考えにく

Fig. 7 (a) Topography of C_{60} molecules on the Si(111)- 7×7 structure by using NC-SNDM. (b) Expanded topography corresponded to the rectangle shown in Fig. 7(a). (c) The vertical height profile for the two C_{60} molecules corresponds to the dotted line (A-A') in Fig. 7(a).

い．そのため界面で下向きの電気双極子モーメントが誘起されることが予想される．はじめに述べたが， C_{60} は電子を吸引しやすい傾向を持つため界面で電荷移動を容易に起こす¹⁸⁾．**Fig. 9** に示されるように dangling bond から電子が C_{60} に注入され Fermi energy を一致させるように電子状態が変化するため電荷の偏りが界面で生じ，下向きの電気双極子モーメントが誘起される．この状態で Fermi energy が交流電場 ($2V_{p-p}$) によって変調されると誘起される下向きの電気双極子モーメントの長さも同時に変調されると考えられる．この時，この電気双極子モーメントの長さは印加電圧の増減に対して非線形に応答すると考えられ (この問題については定量的な解析が必要である)，これが原因で外部電圧に対して非線形に変化する局所的な静電容量が存在すると考えられる．したがって，三回対称サイト上の C_{60} の位置で位相の反転 (界面での下向きの電気双極子モーメントの誘起) が生じると考えられる．

さらに C_{60} での位相の反転状態を詳細に調べると，反転をしない C_{60} がいくつか観測される．Fig. 8 の丸は反転をしない位置を表す．特に緑色の丸に注目すると，この C_{60} は隣の C_{60} に挟まれていることが分かる．Si(111)- 7×7 構造上の C_{60} は Van der Waals 力によって配向した単分子膜を形成することが可能なので，この C_{60} は Si(111)- 7×7 構造の dangling bond との相互作用は小さく， C_{60} - C_{60} の相互作用の方

が大きいと考えられる．よって，dangling bond からの電荷移動は起こり難く，位相の反転は起こらないと考えられる．次に黄色の丸に注目すると三回対称サイトに位置するにもか

Fig. 8 The 1ω phase image for the 2ω amplitude feedback signal. The 1ω phase and topographies were observed simultaneously. (b) The same topography as in Fig. 7(a).

Fig. 9 The energy diagram at the interface between the C_{60} molecule and Si dangling bonds.

かわらず反転が起きない．これは C_{60} の三回対称面が結合面とならないためである．内部構造から方向を推測する必要があるが，分解能の悪さからこの表面では確認にはできない．他の赤色の丸は両者のどちらかに相当すると思われるが，より詳細な実験の実施により確認する必要がある．

Fig. 10(a)は Fig. 8(a)と同時に観測された ΔC 像 (ω_p の振幅)である． C_{60} の上で複雑な信号が観測される．この信号を詳細に調べるために Fig. 10(a)の A, A'で囲まれる領域を拡大した．いくつかの C_{60} が観測される．特に，中央の C_{60} に注目すると， C_{60} を構成する炭素原子の位置で信号が強くなる傾向を示し，五員環または六員環のような構造が低

Fig. 10 (a) The 1ω amplitude image. The 1ω amplitude and topographical images were observed simultaneously. (b) The 1ω amplitude image showing an expanded view of the square region shown in Fig. 10(a). The expanded area size is $14\text{ nm} \times 10\text{ nm}$. (c) The two processes for connecting the three-fold symmetric surface of both the C_{60} molecule and the 7×7 structure. (d) Illustration of the C_{60} molecule on the Si(111)- 7×7 structure.

分解能ではあるが観測される．この信号が SNDM による C_{60} の内部構造なのかを検証するために、Si(111)- 7×7 構造と注目している C_{60} の位置関係を調べた．**Fig. 10(b)**の白い点は凹凸像より推測された corner hole に相当するため、 C_{60} が三回対称サイトに位置する傾向が高いことを考慮すると、Si(111)- 7×7 構造と接触する C_{60} の向きは 2 通りあることが推測できる．**Fig. 10(c)**は Si(111)- 7×7 構造の三回対称サイト上に C_{60} を置いた場合の向き関係を示した図である．**Fig. 10(b)**の実験結果と C_{60} の構造を比較すると、注目している C_{60} は **Fig. 10(c)**の右側に相当することが分かる．すなわち、1つの五員環と2つの六員環が接した点 (5-6 bond) が Si(111)- 7×7 構造の3つの adatom の中心に位置する．この配置の場合、**Fig. 10(d)**に示すように C_{60} の最上部付近での構造は、1つの五員環と2つの六員環が接した点を頂点にいくつかの五員環、六員環構造が見られる．実験結果 (**Fig. 10(b)**) と比較すると、良い一致を示しており、NC-SNDM 測定では C_{60} の五員環または六員環すなわち炭素原子を強く感じている可能性が高い．

SNDM による内部構造をより明確にするため、被覆率の異なる表面について高分解の NC-SNDM 測定を行った．印加電圧および周波数は $2V_{p-p} + 0\text{ V}$, 30 kHz である．以下の表面では C_{60} の量が $\sim 1\text{ ML}$ であるため C_{60} と Si(111)- 7×7 構造との関係は議論できない．**Fig. 11(a)**, **11(b)**は凹凸像と同時に得られる ΔC 像である．凹凸像において C_{60} の内部構造が観測される．任意の C_{60} の凹凸像を拡大すると、 C_{60} 上に凹凸が観測される．さらに、同時測定の ΔC 像においても同様の凹凸が観測され、凹凸像より明確に C_{60} の内部構造が観測される．**Fig. 11(b)**の拡大された C_{60} (凹凸像において拡大した C_{60} と同一) の信号を分析すると、多くの信号の強弱が観測される．このような信号は STM¹⁶⁾では観測されない．STM は直流電圧 V_{bias}^{DC} を試料に印加して表面の構造における Fermi energy (E_{Flocal}) を変化させ、 V_{bias}^{DC} の場合の状態密度 $D(E_{Flocal})$ をトンネル電流で計測するため、凹凸像は C_{60} 表面における電子状態を強く反映する^{14,15,27)}．したがって、STM では C_{60} を構成する炭素原子を強く感じることはなく、電子が詰まっている最も高いエネルギー状態の軌道の波動関数を観測している．一方、NC-SNDM 測定では、局所的な静電容量の変化すなわち非線形誘電率を感じることが可能なため、 C_{60} 内の炭素原子の位置で非線形誘電率が大きくなると期待され、 ΔC の信号は炭素原子の位置で大きくなると考えられる．凹凸像で C_{60} が実際の大きさより大きく見えること、隣に別の C_{60} が位置することを考慮すると端では明確に SNDM 信号を測定できない可能性が高いため、 ΔC の信号の強弱の数が必ずしも C_{60} の炭素原子の数と一致しない．しかしながらこの信号の強弱は NC-SNDM が非線形誘電率を測定する顕微鏡であるため直接的に炭素原子を観測していると考えられる．よって NC-SNDM を用いると測定する分子を構成する原子を観測することができると思われる．これは電子分布から間接的に分子の構造を探る STM^{14,15,27)}とは異なり、直接的に分子を構成する原子を観測できることを意味する．したがって、NC-SNDM によって様々な表面上の分子の同定や配向状態などが理解できデバ

(a)

(b)

Fig. 11 (a) High-resolution topographical image obtained by NC-SNDM of a C_{60} ($\sim 1\text{ ML}$) fabricated on a Si(111)- 7×7 structure. The inset shows an enlargement of the single C_{60} molecule enclosed by the rectangle in Fig. 11(a). (b) High-resolution 1ω amplitude images obtained by NC-SNDM. The inset shows the image of the single C_{60} molecule enclosed by the rectangle in Fig. 11(b).

イスの界面評価に貢献できると考えられる．

5. ま と め

NC-SNDM 計測を超高真空中で行い、Si(111)- 7×7 構造とその上に C_{60} を置いた表面の観察を行った．Si(111)- 7×7 構造については凹凸像ばかりでなく、adatom で上向きの電気双極子モーメントが存在することを同時測定である分極像および SNDM 信号の電圧依存性から明らかにした．また、 C_{60} については凹凸像ばかりでなく、 C_{60} の位置での下向き

の電気双極子モーメントが誘起され Si(111)- 7×7 構造との結合の関係を明らかにした。さらに SNDM における C_{60} の内部構造の観測に成功した。

謝辞

株式会社村田製作所・宇野様には高感度な SNDM 発振プローブを提供していただき深く感謝しております。また、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社・安武様および渡辺様にはこの研究を進める上で多くの有益な助言をしていただき深く感謝しております。

〔文 献〕

- 1) R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. D. Emuth: Phys. Rev. Lett., **56** (1986) 1972.
- 2) P. Muralt, H. Meier, D. W. Pohl and W.M. Salemink: Appl. Phys. Lett., **50** (1987) 1352.
- 3) S. Fujii and M. Fujihira: Nanotechnology, **17** (2006) S112.
- 4) U. Zerweck and C. Loppacher and L. M. Eng: Nanotechnology, **17** (2006) S107.
- 5) Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Perez, S. Morita and O. Custance: Nature, **446** (2007) 64.
- 6) M. P. O'Boyle, T. T. Hwang and H. K. Wickramasinghe: Appl. Phys. Lett., **74** (1999) 2641.
- 7) Y. Cho A. Kirihaara and T. Saeki: *Desnhi Joho Tsushin Gakkai Ronbunshi*, **78-C-1** (1995) 593 [in Japanese].
- 8) Y. Cho, A. Kirihaara and T. Saeki: Rev. Sci. Instrum., **67** (1996) 2297.
- 9) Y. Cho, S. Atsumi and K. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 3152.
- 10) Y. Cho, S. Kazuta and K. Matsuura: Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 2833.
- 11) T. Sugihara and Y. Cho: Nanotechnology, **17** (2006) S162.
- 12) K. Honda, S. Hashimoto and Y. Cho: Nanotechnology, **16** (2005) S90.
- 13) K. Ohara and Y. Cho, Nanotechnology **16** (2005) S54.
- 14) X. D. Wang, T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Nishina and T. Sakurai: Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) L983-L986.
- 15) J. G. Hou, Y. Jinlong, W. Haiqian, L. Qunxiang, Z. Chanhhan, L. Hai, B. Wang, D. M. Chen and Z. Qingshi: Phys. Rev. Lett., **83** (1999) 3001.
- 16) D. Chen, J. Chen and D. Sarid: Phys. Rev. B., **50** (1995) 10 905.
- 17) Y. Fujikawa, K. Saiki and A. Koma: Phys. Rev. B., **56** (1997) 12124.
- 18) S. Suto, K. Sakamoto and T. Wakita: Phys. Rev. B., **56** (1997) 7439.
- 19) P. Moritay, M. D. Upward, A. W. Dunn, Y.-R. Ma and P. H. Beton: Phys. Rev. B., **57** (1998) 362.
- 20) K. Sakamoto, M. Harada, D. Kondo, A. Kimura, A. Kakizawa and S. Suto: Phys. Rev. B., **58** (1998) 13951.
- 21) O. Janzen and W. Monch: J of Phys.: Cond. Matt., **11** (1999) L111.
- 22) Y. Cho, S. Kazuta, K. Ohara and H. Odagawa: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 3086.
- 23) H. Odagawa and Y. Cho: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 5719.
- 24) Y. Cho and R. Hirose: Phys. Rev. Lett., **99** (2007) 186101.
- 25) R. Hirose, K. Ohara and Y. Cho: Nanotechnology, **18** (2007) 084014.
- 26) Y. Kuk and P. J. Silverman.: Rev. Sci. Instrum., **60** (1989) 165.
- 27) T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Nishina and T. Sakurai: Phy. Rev. Lett., **71** (1993) 2959.