

## 2 周波数モード原子間力顕微鏡法による Ge(001) 表面上のサブ原子スケール 3 次元力ベクトルマッピング



研究ノート

内藤 賀公\*, 李 艶君\*\*, 菅原 康弘\*\*\*

Subatomic-scale Force Vector Mapping above a Ge(001) Dimer using  
Bimodal Atomic Force Microscopy

Key Words : atomic force microscopy, surface analysis, 3D vector map

## はじめに

固体表面の磁気モーメントやダイポール, または2物体間に働く力のような方向性を持つ物理量をナノスケールで計測することは, 学術だけでなく, 機能性材料やデバイスの性能を特徴づけるために不可欠であり, ナノテクノロジー技術の発展にとって重要である. しかし, こういった物理量は総じて実験的にはスカラー量として計測されている. そこに発現する物性をさらに深く調べるためには

ベクトル量として計測する必要がある.

原子間力顕微鏡 (AFM) は, 固体表面の原子配列を画像化するだけでなく, AFM 探針と試料表面との間に働く相互作用力 (化学結合力<sup>1)</sup>, 静電気力<sup>2)</sup>, 交換力<sup>3)</sup>など) を検出できる優れたツールである. 近年, 材料が持つ種々の物性を計測できる多周波モード AFM 法が開発されている<sup>4,5)</sup>. この手法は, カンチレバーを複数の周波数で振動させることで複数の物理量の同時取得を可能にしている<sup>6-9)</sup>. 特にカンチレバーのたわみモードとねじれモードの両方を同時に振動させる2周波数モード AFM を用いると, 相互作用力の表面垂直成分 (Z 方向) と表面平行成分の1つ (X 方向またはY 方向) を同時に測定することが可能となる<sup>9,10)</sup>.

我々は探針と試料表面間に働く相互作用力の3方向成分 (X, Y, Z) を同時に取得するため, 2周波数モード AFM を Ge(001) 表面に適用した. Ge(001) 表面は, 室温においても非対称ダイマーが交互に並んだ  $c(4 \times 2)$  構造を形成する. また Fig. 1 に示すように, この表面は, シングルステップを挟んで2つのドメインで構成され, 互いに  $90^\circ$  回転した構造をとっている. したがって, 探針もしくは試料を回転させなくとも, 両方のドメインから探針表面間相互作用力の X および Y 成分を得ることが可能である. 本稿では, 2周波数モード AFM 法を用いて Ge(001)- $c(4 \times 2)$  表面上で探針試料間相互作用力の3方向成分を取得し, そこから得られる3次元 (3D) 力ベクトルが, サブ原子スケールで空間的にどのように分布しているかについて報告する.

## 実験方法

全ての実験は超高真空 ( $< 3 \times 10^{-9}$  Pa) 室温下で動作する光干渉システムを備えた原子間力顕微鏡装置で行った<sup>11)</sup>. Ge(001) 表面 (As ドープ, 0.5-0.6 cm)



\* Yoshitaka NAITOH

1969年11月生  
東京工業大学 総合理工学研究科 材料  
物理学専攻 (2000年)  
現在、大阪大学 工学研究科 助教  
博士(理学) 表面物理、ナノスケール物  
性、プローブ顕微鏡  
TEL : 06-6879-7855  
E-mail : naitoh@ap.eng.osaka-u.ac.jp



\*\* Yan Jun LI

1964年9月生  
筑波大学 理工学研究科 (2001年)  
現在、大阪大学 工学研究科 准教授  
博士(工学) 知能機能工学  
TEL : 06-6879-7854  
FAX : 06-6879-7856  
E-mail : liyanjun@ap.eng.osaka-u.ac.jp



\*\*\* Yasuhiro SUGAWARA

1961年2月生  
東北大学大学院工学研究科電気及通信工  
学専攻博士課程修了 (1988年)  
現在、大阪大学大学院 工学研究科  
教授 工学博士  
走査型プローブ顕微鏡、表面科学  
TEL : 06-6879-7854  
FAX : 06-6879-7856  
E-mail : sugawara@ap.eng.osaka-u.ac.jp

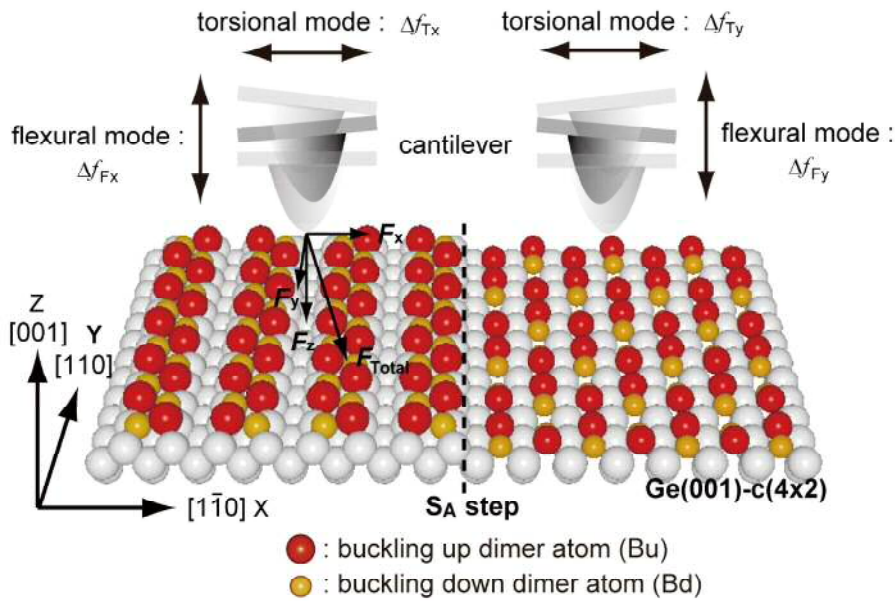


Fig. 1 : 2周波数モードAFMを用いたGe(001)-c(4×2)表面上の3D力成分の取得法. ステップで区切られたGe(001)-c(4×2)表面上の2つのドメインから、力の2つの表面水平成分を取得できる.

には、アニーリングとアルゴンスパッタリング処理を数サイクル行い、清浄化したc(4×2)表面を得た。力センサーには市販のSiカンチレバー (Tap 190 Al-G, Budget Sensors) を用いた。AFM計測の前に、カンチレバー探針先端はスパッタコーティング技術により均一なタングステン膜でコートされた<sup>12)</sup>。カンチレバーは、2次のたわみモード共振周波数 ( $f_F = 909 \text{ kHz}$ ) と1次のねじれモード共振周波数 ( $f_T = 1.29 \text{ MHz}$ ) で同時に振動させた。両モードの振動振幅、 $A_F$  および  $A_T$  は、PLL回路 (HFLI2, Zurich Instruments) を用いてそれぞれ420 pm および35 pm に維持した。探針表面間相互作用の表面垂直 (Z) 成分と水平 (X or Y) 成分は、FM技術を用いてたわみモードとねじれモードの周波数のシフト量、 $\Delta f_F$  および  $\Delta f_T$  としてそれぞれ同時に検出した。

### Ge(001)-c(4×2) 表面上での力成分と水平方向2次元力ベクトル分布

まず、探針表面間相互作用力の空間分布を取得するため、得られた周波数シフトデータ ( $\Delta f_{Tx}$ ,  $\Delta f_{Ty}$ ,  $\Delta f_{Fx}$ ) を力成分データ ( $F_x$ ,  $F_y$ ,  $F_z$ ) に変換した。その計算方法<sup>10)</sup>については割愛する。得られたデータから表面近傍での各力成分の表面分布を調べた。Fig. 2 a-c は、 $Z = 577, 528$  および  $480 \text{ pm}$  における6

つのダイマーを含む領域 ( $1.6 \times 1.2 \text{ nm}^2$ ) のXY平面上での  $F_z$  マップである。ここでZは表面のバックリング上原子 (Bu) 位置から探針先端原子の高さを示す。 $Z = 577 \text{ pm}$  では、青色 (負) の強いスポットと弱いスポットが現れているのが確認できる。これらのスポットはそれぞれBuサイトとバックリング下原子 (Bd) サイトに現れ、Z距離が減少するにつれて  $F_z$  の値は減少する (引力相互作用が強くなる) ことがわかった<sup>10)</sup>。

Fig. 2 d-f および 2 g-i はXY平面上の  $F_x$  および  $F_y$  マップであり、画像領域と表面からの高さはそれぞれ Fig. 2 a-c に対応する。 $F_x$ ,  $F_y$  マップは、それぞれX方向およびY方向に沿って赤色および青色 (正および負の値) を持つストライプ変調を持つ。ストライプの振幅は、Z距離が減少するにつれて大きくなり、力の平行成分の大ききの増加がうかがえる。また、 $F_x$  と  $F_y$  の値は表面原子上でゼロに近づくことがわかる。さらに表面原子の周りでは基本的に非対称な正および負の極値が現れており、表面原子の両側で力成分の符号が反転していることがわかる。また、力がゼロである領域は隣接する表面原子間にも観察される。これらは両側領域からの力場がこの付近で互いに打ち消し合うことを示している。したがって上記の結果より、力の平行成分は表面上で異方向性を持つことを観測できた。

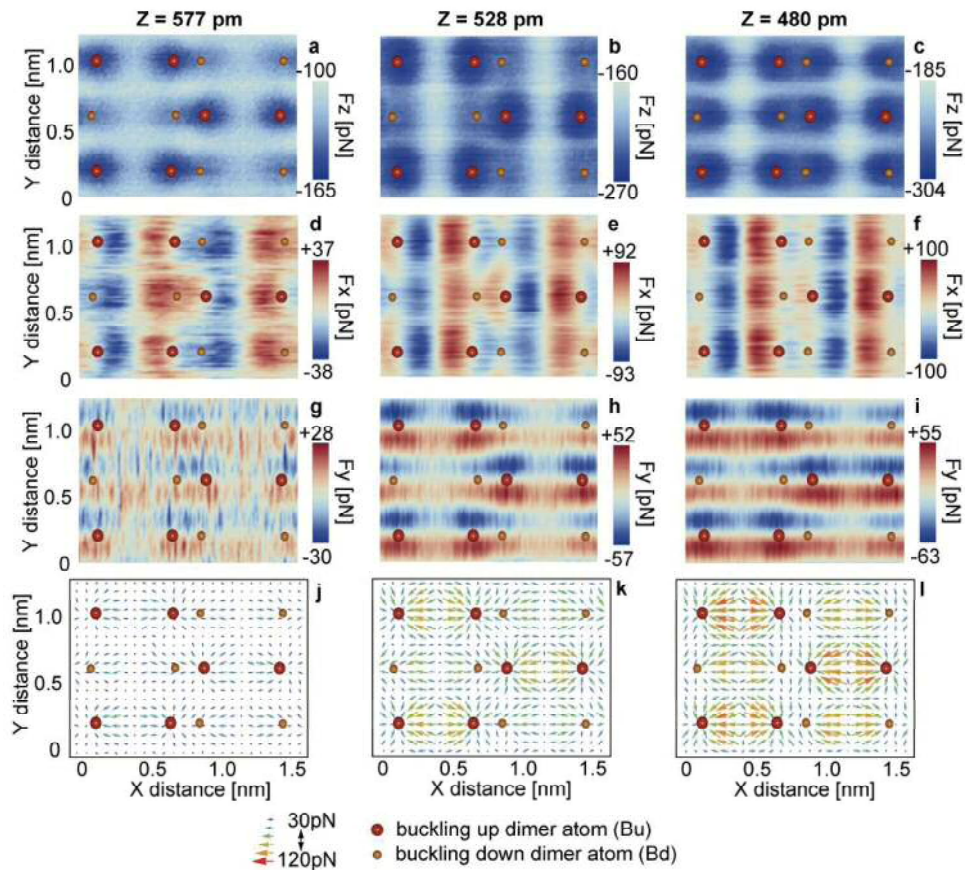


Fig. 2 : Ge(001)-c(4×2) 表面上の力成分マッピング (a-i) と2次元力ベクトルマッピング (j-l). 赤玉と橙玉はバックリング上原子 (Bu) と下原子 (Bd) を示す.

Fig. 2j-lは、 $F_x$ と $F_y$ データを用いて構築した2次元力ベクトル ( $F_x$ ,  $F_y$ ) をXY平面上にマッピングしたものである。これらのマップは、表面上の力の平行成分の大きさだけでなく、その方向性をも反映している。力ベクトルのほとんどは、Z距離に関係なく最近接の表面原子がある方向を向いており、引力相互作用領域であることがわかる。例外がダイマーの中心付近で観測され、Bd周辺のベクトルは、共にダイマーを構成するBuの方向を向く傾向がある。これは、ダイマーの非対称性のためBdからの力がBuからの力によって相殺されるためと考えられる。したがって、2次元力ベクトルの大きさはダイマーの外側で大きく、最大でZ=480 pmにおいてBu付近で118pNに達する。以上より我々は、探針とGe(001)ダイマー間に働く力の表面平行成分の大きさと方向性をサブ原子スケールで3次元空間上に観測し、これをベクトル分布として視覚化することに初めて成功した。

### 3D力ベクトルの空間分布

Fig. 3は6つのダイマーを含むGe(001)-c(4×2)表面上の3次元力ベクトル ( $F_x$ ,  $F_y$ ,  $F_z$ ) をXYZ空間 ( $1.6 \times 1.2 \times 0.4 \text{ nm}^3$ ) 上にマッピングしたものである。

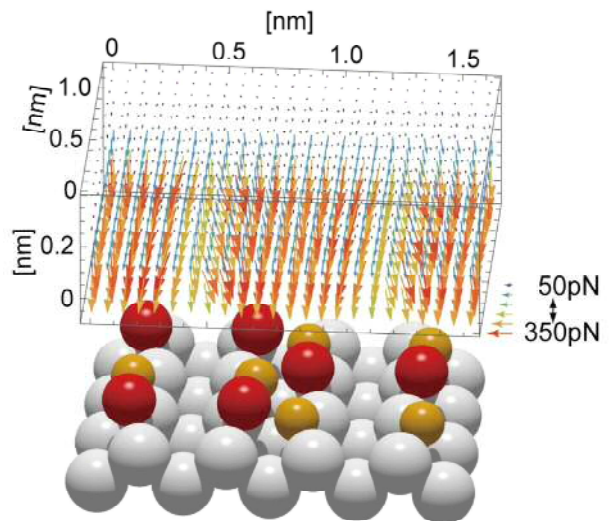


Fig. 3 : Ge(001)-の6つのダイマー領域上の3次元力ベクトルの空間分布.

る。ほとんど全てのベクトルは最近接原子の方向を向いており、この領域では探針原子と表面原子間で引力相互作用が働いていることがわかる。また、Bd 上に比べ Bu 上の力ベクトルの方が大きく、より強い相互作用が働いていることも伺える。その大きさは最大で 340 pN ほどになる。これは  $F_x$ ,  $F_y$  (50 ~ 100 pN) に比べ  $F_z$  (~ 300 pN) の方が 3D 力ベクトルの大きさに大きく寄与していると言える。それでも  $F_x$ ,  $F_y$  はその 3D 力ベクトルの方向性にきちんと寄与していることがわかる。

### おわりに

我々は 2 周波数モード AFM 法を Ge(001)-c(4 × 2) 表面に適用して、探針表面間相互作用力の 3 方向成分を取得し、それを 3 次元空間に力ベクトル分布としてマッピングすることを可能にした。得られた力ベクトルのほとんどは最近接の表面原子の方向を向き、引力相互作用場をサブ原子スケールでベクトル分布表示することに成功した。また、Ge(001) ダイマーの非対称性を力ベクトル分布から明らかにすることができた。力ベクトルの大きさは垂直成分  $F_z$  によって支配されているが、その方向性には平行成分  $F_x$  および  $F_y$  が間違いなく寄与していることが分かった。

この手法を用いて一般的な試料表面や材料の 3 次元力ベクトルを得るためには、AFM 探針もしくは試料の回転機構を導入しなければならない。それによって、2 周波数モード AFM 法は、基板上で起こる化学反応やナノ構造形成に対する原子スケールの知見だけでなく、摩擦や潤滑現象に関する新たな見解をもたらすと考えられる。また、AFM が表面電荷状態およびスピン状態にもアクセスできることを鑑みれば、この手法は機能性材料表面の原子スケールでの物性探索において大いに役立つ可能性を持つ。

### 文献

- 1) S. Morita, R. Wiesendanger, & E. Meyer : Noncontact Atomic Force Microscopy, Springer, Berlin, 2002.
- 2) L. Kou, Z. Ma, Y. J. Li, Y. Naitoh, M. Komiyama, & Y. Sugawara: *Nanotechnol.* **26**, 195701 (2015).
- 3) E. Arima, Y. Naitoh, Y. J. Li, S. Yoshimura, H. Saito, H. Nomura, R. Nakatani, & Y. Sugawara: *Nanotechnol.* **26**, 125701 (2015).
- 4) T. R. Rodriguez, & R. Garcia: *Appl. Phys. Lett.* **84**, 449 (2004).
- 5) R. Garcia, & E. T. Herruzo: The emergence of multifrequency force microscopy. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 217 (2012).
- 6) Solares, S. D. & Chawla, G. : *J. Appl. Phys.* **108**, 054901 (2010).
- 7) Y. Naitoh, Z. M. Ma, Y. J. Li, M. Kageshima, & Y. Sugawara: *J. Vac. Sci. Technol.* **B28**(6), 1210 (2010).
- 8) S. Kawai, T. Glatzel, S. Koch, B. Such, A. Baratoff, & E. Meyer : *Phys. Rev. Lett.* **103** 220801 (2009).
- 9) S. Kawai, T. Glatzel, S. Koch, B. Such, A. Baratoff, & E. Meyer : *Phys. Rev.* **B81**, 085420 (2010).
- 10) Y. Naitoh, R. Turanský, J. Brndiar, Y. J. Li, I. Štich & Y. Sugawara, to be published in *Nature Physics*.
- 11) N. Suehira, Y. Tomiyoshi, Y. Sugawara, & S. Morita: *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 2971 (2001).
- 12) Y. Kinoshita, Y. Naitoh, Y. J. Li, & Y. Sugawara: *Rev. Sci. Instr.* **82**, 113707 (2011).