

Title	走査型プローブ顕微鏡を応用した固体表面上 1 分子の電荷状態変化の測定
Author(s)	富取, 正彦
Citation	科学研究費助成事業研究成果報告書: 1-5
Issue Date	2017-06-02
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/14322">http://hdl.handle.net/10119/14322</a>
Rights	
Description	挑戦的萌芽研究, 研究期間: 2014 ~ 2016, 課題番号: 26630330, 研究者番号: 10188790, 研究分野: ナノ表面科学

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：13302

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630330

研究課題名(和文) 走査型プローブ顕微鏡を応用した固体表面上1分子の電荷状態変化の測定

研究課題名(英文) Measurements of the charge state of a molecule on a solid substrate on the basis of scanning probe microscopy

研究代表者

富取 正彦 (Tomitori, Masahiko)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：10188790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：原子スケールで鋭利な探針を試料に接近させて表面の凹凸や物性を計測する走査型プローブ顕微鏡(SPM)は、ナノテクノロジー・科学技術の発展に大きく貢献してきた。SPMが持つ原子レベルの高分解能を活かしながら、表面電子状態を解析する手法としてSPMがさらに進化することが期待されている。本研究では、SPMの一つ、非接触原子間力顕微鏡(nc-AFM)に基づいた計測で、散逸エネルギーの感度を向上させ、またチャージアンプ(CA)を併用することで、信号の解析を進め、探針-試料間の相互作用力を起源とした現象、および、静電容量と接触電位差を起源とした物性を原子レベルの分解能で測定した。

研究成果の概要(英文)：Scanning probe microscopy (SPM) has successfully contributed to the evolution of nanotechnology and nanoscience, which provides us with surface topographic images, including nanoscale surface properties, of a great number of materials by approaching an atomically-sharpened tip to the sample surface. Nowadays, the further developments of SPM are intensively expected in regard to the nanoscale surface characterization. In this study, we improved the sensitivity of mechanical dissipation energy in a non-contact atomic force microscopy (nc-AFM) system, and installed a wide-band charge amplifier (CA) to the system, in order to extend the potential of the nanoscale characterization of nc-AFM. Atomic-scale capacitance and contact potential difference between the nc-AFM tip and a Si(111)-7×7 surface were analyzed, as a demonstration. CA maps exhibited atomic-scale contrast at a fast scanning rate, indicating the usefulness of our developed methods.

研究分野：ナノ表面科学

キーワード：走査プローブ顕微鏡 表面・界面物性 電荷移動 エネルギー散逸 分子計測

## 1. 研究開始当初の背景

原子スケールで鋭利な探針を試料に接近させて「なぞる」ように表面の凹凸や物性を計測する走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は、ナノテクノロジー・科学技術の発展に大きく貢献してきた。本研究の開始時も、また現在も、SPM のさらなる進化が期待されている。究極の分解能である原子分解能を有する SPM の代表格に、走査型トンネル顕微鏡 (STM) と非接触原子間力顕微鏡 (nc-AFM) がある。SPM の源泉である STM の登場以降、ピエゾ素子を利用して探針の位置を 3 次元的に精度良く制御し、試料表面を探針で走査する手法が確立された。STM では探針と試料の間に流れるトンネル電流の探針-試料間距離依存性を利用する。探針-試料間距離が接近するとトンネル電流は急激に増大する。従って、トンネル電流を一定に保つことで、探針-試料間距離を一定にすることができる。STM は電気伝導性を有する試料が対象となる。STM で利用するトンネル電流は、探針-試料間距離が約 5 Å 以下になると、その距離依存性が急激に減少する。このような近距離で STM を動作させることは容易ではない。一方、探針と試料の間に働く力を非接触で高感度検出して探針-試料間距離の制御に利用する nc-AFM は、絶縁体試料にも適応できるので、広汎な応用が期待されている。また、探針先端の原子と表面の原子の間で働く化学的相互作用力は約 5 Å 以下の探針-試料間距離で急激に増大する。従って、nc-AFM を土台に探針を試料面上に接近させたときの各種の物理的応答を計測すれば、試料の電気伝導性に拘わることなく、原子レベル以上の超高精度であたかも原子に「触れる」ように試料表面の物性を評価できるようになる。但し、その距離では探針先端の原子と試料表面の原子間に働く力によって各原子の位置が変位し、表面原子の表面拡散が誘起され、場合によっては探針との間で原子の授受が起こり得る。このような描像の下、nc-AFM を利用して、従来にない「個々の原子」の操作や状態測定が行われるなど、新しい原子・分子の科学技術の可能性が広がっている。

「個々の原子」の状態測定として、本研究開始当初までに、nc-AFM を用いた電流や力学的散逸エネルギーの同時計測が達成されている。また、nc-AFM を利用して、探針と試料間の電位を変調させて、その変調による静電力が最小になる静的印加電圧を計測することで局所的接触電位差 (CPD) を求めるケルビンプローブ力顕微鏡 (KPFM) が開発された。磁場の印加や、光・放射光やマイクロ波で表面を励起しながらその応答を調べる手法、力を検出するカンチレバーの高調波振動を利用して力感度を向上させる手法も開発されている。原子レベルでの新規な物性探索のツールとし

て、nc-AFM をプラットフォームとした計測法の発展が期待されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らが開発してきた SPM の独自技術 (SPM 探針と試料間の距離および印加電圧に対する両者間の相互作用力・電流・エネルギー散逸の高感度計測技術、探針の先鋭化・清浄化技術) を基に、SPM 探針先端と試料表面の間に挟持されている 1 分子の電気伝導インピーダンス特性、とくに静電容量の変化と電荷移動に伴う過渡電流をナノ力学的に高感度 (aF ( $10^{-18}$  ファラッド) 以下のオーダ)・高速で計測する手法を開拓する。これらの手法により、固体表面上の 1 分子の電子状態の変化 (電荷分布や印加電圧に対する電荷応答) を解析する。本手法の開発によって、力学的変化に対する 1 分子の電荷応答を解析し、個々の分子の力学的・電子的特性を活用したデバイスの創製、1 分子を介した 2 物体間の接合・界面形成の科学の発展に貢献する。

## 3. 研究の方法

独自開発の 2 台の nc-AFM (室温動作、超高真空 ( $1 \times 10^{-11}$  Torr)) を利用して実験を進めた。一方はピエゾ抵抗効果 Si カンチレバーを力センサーとし、もう一方は音叉型水晶振動子 (tuning fork (TF)) を力センサーとしたものである。nc-AFM では、力センサーをその固有振動数で励振し続ける。センサー端には原子スケールで鋭利な導電性探針 (それぞれ、Si、W) が取り付けられている。探針-試料間距離が接近すると、探針と試料間の相互作用力に応じてカンチレバーの固有振動数が変化する。この固有振動数の僅かな変化をフェーズロックループ (PLL) で計測し、相互作用力を捉える。その際、探針と試料間に電圧を印加すると、探針-試料間の静電容量の変化、即ち、試料表面への探針の接近によって変位電流が流れる。この変位電流を捉える。探針と試料間で電荷の移動が起きれば、この電容量を通じて電圧が変化する。その計測方法の一つは、カンチレバーを一定振幅で励振し続けるために必要な力学的エネルギーの変化の計測である。変位電流が流れると、探針-試料を含めた回路系の抵抗で発熱が起こり、その分、励振の力学エネルギーが失われる (以降、散逸エネルギーを呼ぶ)。従って、散逸エネルギーを計測することで、変位電流を調べることができる。もう一つは、高速応答の電荷敏感増幅器 (チャージアンプ) を用いる方法である。nc-AFM での電流同時測定の場合に利用する電流アンプの代わりに、チャージアンプを取り付ける。カンチレバーの固有振動数で高速に変化する変位電流を、チャージアンプに貯まる電荷の変化として捉える。

#### 4. 研究成果

piezo抵抗 Si カンチレバーを力センサーとして利用した nc-AFM では、相互作用力とトンネル電流、散逸エネルギーの同時測定を、TF を力センサーとして利用した nc-AFM では、相互作用力とチャージアンプの出力を測定した。試料は主に超高真空中で清浄化した Si(111)-(7×7)表面であり、水素分子を解離させて原子状水素を吸着させた表面、水分子を吸着させた表面、ターフェニル分子を吸着させた Si(001)-(2×1)表面、二酸化チタン表面を大気中で SiO や水蒸気修飾した表面および生体適合性を持つ表面なども調製した。piezo抵抗効果 Si カンチレバーを超高真空中で加熱することによって、振動子としての力学特性を表す  $Q$  値が極めて大きくなり、散逸エネルギーの感度が向上し、散逸エネルギー計測の確度を向上させることができた。散逸エネルギーの印加電圧と探針-試料間距離の変化に対する応答から、探針と試料間の静電容量を算出した。特徴として、トンネル電流が検出されない程に探針と試料表面が離れているときは、静電気力による力センサーの共振周波数の変化が散逸エネルギーに比例することを見出した。この関係を古典的電極モデルに基づき、散逸エネルギーが試料と探針の間の静電容量によってもたらされると仮定し、定式化した。また、トンネル電流が流れ出すと、散逸エネルギーに特異な現象が現れることを見出した。これらの効果を考慮して、表面吸着 Si 原子と探針先端原子の化学的相互作用による散逸エネルギーの表面内での変化を明瞭に描きだした。主には、表面原子の表面拡散のポテンシャル変化に関連していると推測している。

高速チャージアンプを利用した変位電流応答の同時測定では、探針と試料間の高さを一定に保つ nc-AFM のモードで、また印加電圧は 0 V で探針を走査して、チャージアンプの出力に Si(111)-(7×7)表面の原子像が観察されることを確認した。接触電位差 ( $V_{CPD}$ ) や試料探針間の静電容量 ( $C$ ) を考慮したモデルを、電荷の変化 ( $\Delta q$ ) と印加電圧 ( $V$ ) の関係式:  $\Delta q = C \Delta(V+V_{CPD}) + (V+V_{CPD}) \Delta C$  を基に打ち立て、KPFM よりも高速に原子レベルで CPD 変化を画像化できたことを示した (この成果を APEX 誌に発表し、注目論文 (Spotlights) に選定された。(図参照))。また、探針の一サイクルでのチャージアンプの応答から、静電容量の探針-距離依存性を測れることも示した。但し、まだ十分な S/N 比が得られていない。散逸エネルギーの計測の感度向上が重要なことから、TF の音叉のバランスを取り直す改良をした力センサーも開発した。金ナノ接点を試料とした散逸エネルギー計測への展開も行った。まとめとして、SPM 法における力学的散逸エネルギー測定の可能性を進展させ、静電容量に基づく原子分解能観察の道を開くことができた。

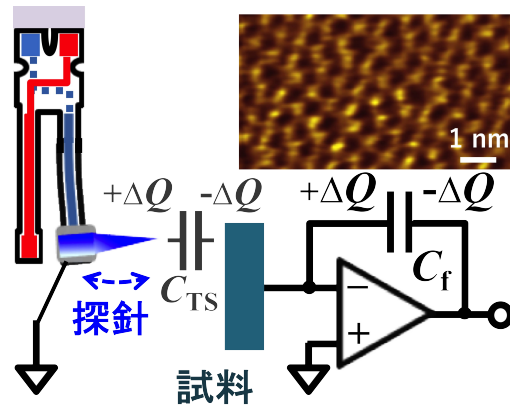


図 チャージアンプを用いた nc-AFM (TF 力センサー利用) の概念図と、チャージアンプの出力で描きだされた Si(111)-(7×7)表面の原子配列像。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

1. A. Sasahara and M. Tomitori: "An atomic scale study of  $TiO_2(110)$  surfaces exposed to humid environments", J. Phys. Chem. C, 査読有, **120** (2016) 21427-21435. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05661.
2. T. Nishimura and M. Tomitori: "Local protrusions formed on Si(111) surface by surface melting and solidification under applied tensile stress", Appl. Phys. Lett., 査読有, **109** (2016) 121601 (4 pages). DOI: 10.1063/1.4963020.
3. M. Nogami, A. Sasahara, T. Arai and M. Tomitori: "Atomic-scale electric capacitive change detected with a charge amplifier installed in a non-contact atomic force microscope", Applied Physics Express, 査読有, **9** (2016) 046601 (4 pages), DOI: 10.7567/APEX.9.046601.
4. H. Ooe, M. Fujii, M. Tomitori and T. Arai: "Evaluation and optimization of quartz resonant-frequency retuned fork force sensors with high Q factors, and the associated electric circuits, for non-contact atomic force microscopy", Rev. of Sci. Instrum., 査読有, **87** (2016) 023702. (8 pages). DOI: 10.1063/1.4941065.
5. T. Miyagi, A. Sasahara and M. Tomitori: "Difference in etching of Si(111) and (001) surfaces induced by atomic hydrogen irradiation observed with non-contact atomic force microscopy", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, **54** (2015) 08LB08 (5 pages). DOI: 10.7567/JJAP.54.08LB08.

6. T. Miyagi, A. Sasahara and M. Tomitori: "Water wettability of Si(111) and (001) surfaces prepared to be reconstructed, atomic-hydrogen terminated and thinly oxidized in an ultrahigh vacuum chamber", Appl. Surf. Sci., 査読有, **349** (2015) 904-910. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.04.176.

[学会発表](計 31 件)

1. 稲村竜、藏大輝、富取正彦、新井豊子、" Si(111)-(7×7)表面を試料とした非接触原子間力顕微鏡で検出されるエネルギー散逸機構の研究", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017/3/14-17、パシフィコ横浜、神奈川県横浜市。
2. 村上拓、橋本遼太、石塚慧介、長井肇、大島義文、富取正彦、新井豊子、" 周波数変調原子間力顕微鏡を応用した金ナノ接点の力学的特性の解析", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017/3/14-17、パシフィコ横浜、神奈川県横浜市。
3. 坂本拓朗、西村高志、富取正彦、" 自然酸化シリコン表面上に自己組織的に形成・配置された銅ロッド構造", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017/3/14-17、パシフィコ横浜、神奈川県横浜市。
4. 稲村竜、藤井幹大、富取正彦、新井豊子、" 非接触原子間力顕微鏡で検出されるエネルギー散逸機構の研究", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017/3/14-17、パシフィコ横浜、神奈川県横浜市。
5. 笹原亮、村上達也、富取正彦、" 疑似体液中に浸漬させた構造規定酸化チタン表面のナノスケール解析", 日本セラミックス協会、2017/3/17-19、日本大学 駿河台キャンパス、東京都千代田区。
6. A. Sasahara, T. Murakami, and M. Tomitori, "Ex-situ STM and XPS analysis of TiO<sub>2</sub>(110) surfaces to humid environments", Symposium on Surface Sciences and Nanotechnology -25<sup>th</sup> Anniversary of SSSJ Kansai, 2017/1/25-26, Kyoto International Community House, Kyoto, Kyoto.
7. 石塚慧介、村上拓、橋本遼太、大島義文、富取正彦、新井豊子、" 周波数変調原子間力顕微鏡を組み込んだ透過型電子顕微鏡による金ナノ接点の力学-構造特性の同時測定", 真空・表面科学合同講演会 第 36 回表面科学学術講演会・第 57 回真空に関する連合講演会、2016/11/29-12/1、名古屋国際会議場、愛知県名古屋市。
8. 笹原亮、富取正彦、" 純水及び疑似体液中に浸漬させた TiO<sub>2</sub>(110)-(1×1)表面の ex-situ 解析", 真空・表面科学合同講演会 第 36 回表面科学学術講演会・第 57 回真空に関する連合講演会、2016/11/29-12/1、名古屋国際会議場、愛知県名古屋市。
9. 笹原亮、富取正彦、" 高湿度環境に暴露した TiO<sub>2</sub>(110)-(1×1)表面の UHV-STM/XPS 解析", 第 77 回応用物理学会 秋季学術講演会、2016/9/13-16、朱鷺メッセ、新潟県新潟市。
10. 村上拓、橋本遼太、石塚慧介、大島義文、富取正彦、新井豊子、" 金ナノ接点の電氣的・力学的特性の同時計測およびその解析", 日本物理学会 秋季大会、2016/9/13-16、金沢大学 角間キャンパス、石川県金沢市。
11. 稲村竜、富取正彦、新井豊子、" 非接触原子間力顕微鏡におけるエネルギー散逸機構の研究", 日本物理学会 秋季大会、2016/9/13-16、金沢大学 角間キャンパス、石川県金沢市。
12. 村上拓、橋本遼太、石塚慧介、大島義文、富取正彦、新井豊子、" FM-AFM を用いた金ナノ接点の電氣的・力学的特性の測定", 日本顕微鏡学会 第 72 回学術講演会、2016/6/14-16、仙台国際センター、宮城県仙台市。
13. 笹原亮、村上達也、L. T. U. Tu、附田健太郎、富取正彦、" 疑似体液中に浸漬させた酸化チタン単結晶表面のナノスケール解析", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016/3/18-22、東京工業大学 大岡山キャンパス、東京都目黒区。
14. 橋本遼太、新井豊子、村上拓、石塚慧介、大島義文、富取正彦、" 電気伝導と力学特性の同時測定による金ナノ接点の原子配列の考察", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016/3/18-22、東京工業大学 大岡山キャンパス、東京都目黒区。
15. 附田健太郎、笹原亮、富取正彦、" 真空中で石英から昇華させた SiO のルチル TiO<sub>2</sub>(110)表面への堆積", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016/3/18-22、東京工業大学 大岡山キャンパス、東京都目黒区。
16. 野上真、新井豊子、笹原亮、富取正彦、" チャージアンブを備えた nc-AFM による表面電子状態解析", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016/3/18-22、東京工業大学 大岡山キャンパス、東京都目黒区。
17. 笹原亮、村上達也、L. T. U. Tu、附田健太郎、富取正彦、" 加熱/煮沸処理を施した酸化チタン表面のリン酸カルシウムの析出", 日本セラミックス協会 2016 年年会、2016/3/14-16、早稲田大学、西早稲田大学キャンパス、東京都新宿区。
18. 附田健太郎、笹原亮、富取正彦、" 雰囲気制御電気炉での SiO<sub>2</sub> 超薄膜のルチル TiO<sub>2</sub>(110)基板上への堆積", 応用物理

- 学会 北陸・信越支部学術講演会、2015/12/12、信州大学工学部、長野県長野市。
19. 笹原亮、村上達也、L. T. U. Tu, 附田健太郎、富取正彦、“二酸化チタン表面へのリン酸カルシウム析出のXPSとAFMによる解析”、第35回表面科学学術講演会、2015/12/1-3、つくば国際会議場、茨城県つくば市。
  20. 橋本遼太、新井豊子、大島義文、富取正彦、“金ナノ接点の電気電導と力学特性の同時測定”、第35回表面科学学術講演会”、2015/12/1-3、つくば国際会議場、茨城県つくば市。
  21. 西村高志、富取正彦、“加熱・加圧処理によるシリコン表面の突起構造の形成”、第76回応用物理学会秋季講演会、2015/9/13-16、名古屋国際会議場、愛知県名古屋市。
  22. 橋本遼太、新井豊子、大島義文、富取正彦、“長辺振動水晶振動子を力学センサーに応用した金ナノ接点の力学・電気伝導特性の同時計測”、第76回応用物理学会秋季講演会、2015/9/13-16、名古屋国際会議場、愛知県名古屋市。
  23. 宮城友昭、笹原亮、富取正彦、“超高真空槽で調製したSi(001)とSi(111)面の水滴下後の表面変化”、第76回応用物理学会秋季講演会、2015/09/13-16、名古屋国際会議場、愛知県名古屋市。
  24. H. Ooe, M. Fujii, M. Tomitori, and T. Arai, “Simultaneous NC-AFM imaging with current and damping energy using a retuned fork sensor with a high  $Q$ -value”, the 18th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2015/9/7-11, Cassis, France.
  25. R. Inamura, M. Tomitori, and T. Arai, “Dissipation decrease in a proximity region enhanced with a hydrogen-terminated Si tip in non-contact atomic force microscopy”, the 18th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2015/9/7-11, Cassis, France.
  26. M. Nogami, T. Arai, A. Sasahara, and M. Tomitori, “Tip-sample distance dependence of the output of a charge amplifier in NC-AFM”, the 18th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2015/09/7-11, Cassis, France.
  27. A. M. A. Hassan, A. Sasahara, H. Murata, and M. Tomitori, “Chemical conformation of diamond- $p$ -terphenyl on Si(001)- $2\times 1$  observed by STM”、日本顕微鏡学会 第71回学術講演会、2015/5/13-15、国立京都国際会館、京都

府京都市。

28. A. M. A. Hassan, A. Sasahara, H. Murata, and M. Tomitori, “Laying-down configuration of 4,4” diamond- $p$ -terphenyl on Si(001)- $2\times 1$  observed by scanning tunneling microscopy”, EM-NANO 2015、2015/6/16-19、TOKI MESSE Niigata Convention Center, Niigata, Niigata, Japan.
29. 野上真、新井豊子、笹原亮、富取正彦、“NC-AFMに組み込んだチャージアンプと電流アンプ出力の同時測定”、第62回応用物理学会春期学術講演会、2015/3/11-14、東海大学 湘南キャンパス、神奈川県平塚市。
30. 野上真、新井豊子、笹原亮、富取正彦、“NC-AFMに組込んだチャージアンプの出力解析”、第75回応用物理学会秋季学術講演会、2014/9/17-20、北海道大学、北海道札幌市。
31. M. Nogami, T. Arai, A. Sasahara, and M. Tomitori, “Nanoscale capacitive analysis of surface states using a charge amplifier based on non-contact atomic force microscopy”, the 17th international conference on non-contact atomic force microscopy, 2014/8/4-8, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, Japan.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)  
取得状況(計0件)

〔その他〕  
ホームページ等  
[http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/kkk/Tlab/Tlab\\_home-j.html](http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/kkk/Tlab/Tlab_home-j.html)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者  
富取 正彦 (TOMITORI MASAHIKO)  
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授  
研究者番号：10188790

(2)研究分担者  
無  
(3)連携研究者  
無  
(4)研究協力者  
無