

**原子間力顕微鏡を用いた絶縁体表面での
ナノ構造体構築と気体反応メカニズム解明**

Assembly of nanostructure on insulating surfaces and investigation of gas reaction mechanism using atomic force microscopy

課題番号：16H06327

菅原 康弘 (SUGAWARA, YASUHIRO)

大阪大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要（4行以内）

本研究は、様々な環境（極低温・超高真空中、および、室温・反応ガス中）で動作する原子間力顕微鏡を駆使して、絶縁体表面の欠陥とナノ構造体との間の電荷移動現象を解明するとともに、ナノ構造体の構造と電荷状態が触媒メカニズムにどのように関係するかを原子スケールで解明することを目的とする。

研究分野：走査型プローブ顕微鏡

キーワード：原子間力顕微鏡、ナノ構造体、電荷移動、気体反応メカニズム

1. 研究開始当初の背景

絶縁体表面上のナノ構造体の物性解明は、センサー、触媒、電子デバイスへの応用に際して極めて重要である。原子数個から数十個からなるナノ構造体は、強い量子サイズ効果を示し、閉じ込められた電子のエネルギー状態は、バルク材料のものとは全く異なる。他方、絶縁体表面の欠陥は、不飽和な結合サイトであり、電荷の供与体あるいは受容体として作用する。そのため、絶縁体表面上のナノ構造体の電荷状態は、表面欠陥との電荷移動により大きく影響を受ける。実際、絶縁体表面上のナノ構造体の物理・化学的性質は、表面の欠陥構造により劇的に変化する。従って、新しい機能を有するナノ構造体を思い通りに設計するには、絶縁体表面の欠陥とナノ構造体との間の電荷移動を含めた相互作用の理解が本質的に重要である。

2. 研究の目的

本研究は、様々な環境（極低温・超高真空中、および、室温・反応ガス中）で動作する非接触原子間力顕微鏡を駆使して、絶縁体表面の欠陥とナノ構造体との間の電荷移動現象を解明するとともに、ナノ構造体の構造と電荷状態が触媒メカニズムにどのように関係するかを原子スケールで解明することを目的とする。

3. 研究の方法

平成28年度は、まず、試料表面の静電ポテンシャルの3次元分布を導出する3次

元静電気力分光法の開発を行う。次に、原子操作や電荷状態測定を高精度に行うため、原子間力顕微鏡の高感度化・高分解能化を行う。また、原子間力顕微鏡と3次元静電気力分光法を用いて、絶縁体表面の欠陥構造と電荷状態を明らかにする。さらに、構成原子数の明らかなナノ構造体を絶縁体表面上へ構築する。平成29年度以降は、まず、ナノ構造体の局所電荷状態への表面欠陥の影響を解明する。

4. これまでの成果

1) 3次元静電気力分光法の開発に成功

表面での電荷移動現象を高感度に解明するためには、表面の3次元的な静電ポテンシャル分布を導出することが重要である。そこで、3次元的な静電ポテンシャル分布を導出する関係式を導出するとともに、それに基づく測定システムを開発した。

2) 力検出の高感度化・高分解能化に成功

原子間力顕微鏡の高感度化と高分解能化を実現した。具体的には、カンチレバーの変位検出計における光検出回路の低ノイズ化・広帯域化を図り、ばね定数が大きく、共振周波数の高いカンチレバー（ $k=2,000\text{N/m}$, $f_n=2\text{MHz}$ ）を使用できるようにした。その結果、カンチレバーの小振動振幅（0.1nm程度）での安定動作が可能となった。探針・試料間の相互作用時間が長くなることにより、力の検出感

度が一桁以上向上した。また、短距離力に対する感度が向上し、空間分解能も向上した。

3)線欠陥のあるアルミナ表面を作製

NiAl(110)表面を熱酸化させ、絶縁体表面であるアルミナ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面を作製することに成功した。この表面には、平坦なテラス、ドメイン境界の直線欠陥構造やジグザグ欠陥構造、ステップ構造などが存在する。

4)アルミナ表面でのナノ構造体の帯電状態

$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面上に構築されたパラジウム Pd のナノ構造体の構造と電荷状態について検討した。ナノ構造体は、ドメイン境界の直線欠陥やジグザグ欠陥、ステップに吸着しやすいことが分かった。他方、ナノ構造体と探針との間の接触電位差は、ジグザグ欠陥に吸着したナノ構造体、直線欠陥に吸着したナノ構造体、ステップに吸着したナノ構造体、テラスに吸着したナノ構造体の順番で大きな値を示した。

5)ナノ構造体へのCO分子の吸着に伴う帯電状態の変化の観察に成功

アルミナ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面上に構築されたパラジウム Pd のナノ構造体への一酸化炭素 CO 分子の吸着現象を検討した。その結果、CO 分子が、Pd ナノ構造体の周縁付近に吸着する現象を高分解能に観察することに成功した。また、その吸着に伴い、ナノ構造体全体の接触電位差が減少するとともに、CO 分子の吸着位置において局所的に接触電位差が増加した。この結果は、Pd ナノ構造体への CO 分子吸着に伴い、ナノ構造体の電子が CO 分子に移動したことを示唆している。

6) 高速に表面の構造と電荷状態を観察できるAFM/KPFMを開発

ナノ構造体に吸着したガス分子の触媒表面の動的過程を解明するため、表面の構造と電荷状態を高速に原子分解能で観察できる原子間力顕微鏡/ケルビンプローブ力顕微鏡(AFM/KPFM)を開発した。表面構造と電荷状態を原子分解能で高速(1画像当たり 10 秒)に取得できるようになった。

7) 吸着ガスの局所的な吸着状態の高感度・高分解能測定法の開発

吸着ガス分子の振動状態(ラマン振動)を高感度・高分解能に測定するため、分子への光照射により誘起される双極子と、これにより原子間力顕微鏡の金属探針(力センサー)に誘起される双極子との間の双極子・双極子相互作用を力として高感度に検出できるようにした。なお、分子振動(ラマン振動)による双極子を効率的に励起するため、誘導ラマン効果を利用する。

5. 今後の計画

平成31年度以降は、絶縁体表面上のナノ構造体に CO, O₂, NO_xなどのガスを吸着させ、ガス吸着に伴うナノ構造体の構造変化と局所電荷状態の変化を原子レベルで明らかにする。また、ナノ構造体表面上の吸着ガスの局所吸着状態を解明する。特に、ナノ構造体の中央頂上部分と周縁部分とで、吸着ガスの局所吸着状態どのように変化するかを明らかにする。最後に、第一原理計算による解析と触媒化学的な考察を加えて、絶縁体表面上でのナノ構造体の触媒メカニズムを解明する。

6.これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- 1) Q. Zhang, Y. J. Li, H. F. Wen, Y. Adachi, M. Miyazaki, Y. Sugawara, R. Xu, Z. H. Cheng, J. Brndiar, L. Kantorovich, and I. Štich, "Measurement and Manipulation of the Charge State of Adsorbed Oxygen Adatom on Rutile $\text{TiO}_2(110)-1\times 1$ Surface by nc-AFM and KPFM", *J. Am. Chem. Soc.*, 140 (46), 15668–15674, 2018.
- 2) H. F. Wen, M. Miyazaki, Q. Zhang, Y. Adachi, Y. J. Li*, and Y. Sugawara, "Direct observation of atomic step edges on the rutile $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ surface using atomic force microscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 28331-28337, 2018.
- 3) H. F. Wen, Q. Zhang, Y. Adachi, M. Miyazaki, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, "Direct visualization of Oxygen Reaction with Paired Hydroxyl on $\text{TiO}_2(110)$ Surface at 78 K by Atomic Force Microscopy", *J. Phys. Chem. C*, 122, 17395-17399, 2018.
- 4) J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, "Heterodyne Frequency Modulation Technique in Photoinduced Force Microscopy", *Phys. Rev. Appl.*, 9, 024031(1-5), 2018.
- 5) Y. J. Li, H. F. Wen, Z. M. Ma, L. Kou, Y. Naitoh, and Y. Sugawara, "Kelvin probe force microscopy with atomic resolution", *Kelvin Probe Force Microscopy From Single Charge Detection to Device Characterization*, Springer Series in Surface Science, 65, 437-463, 2018.
- 6) J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, "Heterodyne Technique in Photoinduced Force Microscopy with Photothermal Effect", *Appl. Phys. Lett.*, 110, 123102(1-4), 2017.

7. ホームページ等

<http://nanophysics.ap.eng.osaka-u.ac.jp/>