

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：24201

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2022

課題番号：18K19052

研究課題名（和文）AFMとSTMのハイブリッド液中原子分解能計測技術の開発

研究課題名（英文）Development of simultaneous atomic-scale AFM/STM measurement in liquid environment

研究代表者

小林 成貴（Kobayashi, Naritaka）

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：40595998

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：液中での原子間力顕微鏡（AFM）・走査型トンネル顕微鏡（STM）同時計測を実現するための新たなプローブを開発した。このプローブはqPlusセンサを改良したものであり、先端部以外を絶縁コーティングした探針を備えている。この開発したプローブを用いることで、液中での相互作用力とトンネル電流の同時検出が可能であることを示し、それぞれの異なる距離依存性も確認できた。さらに、液中でのAFM・STM同時イメージングを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発された液中AFM/STM計測技術は、今後、空間分解能が原子・分子レベルにまで改善され、3次元空間分布計測にまで拡張されると予想される。これにより、電極・電解液界面で起こる化学反応プロセスを、複合的な観点から議論することが可能になり、AFM、STM単独で測定するより、相乗的に進展すると期待される。また、AFM/STM同時計測を用いることで、AFM（相互作用力）で探針-試料間距離を制御しながらトンネル電流を検出できるため、導電性の低い材料に対しても、単独でのSTM測定より安定した高分解能イメージングが期待できる。

研究成果の概要（英文）：We have developed a probe for simultaneous measurement of atomic force microscopy (AFM) and scanning tunneling microscopy (STM) in liquid environments. The probe, which is based on the qPlus sensor, is equipped with an insulated conductive tip. Owing to its electrical insulation except for the tip apex, the developed sensor enabled simultaneous detection of a tip-sample interaction force and tunneling current, suppressing the Faradaic leakage current. As a fundamental demonstration, we performed simultaneous AFM/STM imaging in an electrolyte solution by using the developed sensor.

研究分野：ナノ計測工学

キーワード：原子間力顕微鏡 トンネル顕微鏡 同時計測 固液界面

1. 研究開始当初の背景

原子間力顕微鏡 (AFM) と走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、どちらも表面構造を観察する技術であるが、AFM は探針 - 試料間にはたらく相互作用力を検出し、STM は探針 - 試料間に流れるトンネル電流を検出しており、測定している物理量が異なる。真空中では、AFM と STM の原子分解能同時計測が行われており、表面の原子・分子の力学特性と電子状態を同時に測定することで、表面物性の理解、表面の原子種識別など、重要な知見が次々と報告されている。

一方、液中でも AFM と STM の同時計測が可能になれば、表面構造と電子状態の相関から、電極・電解液界面で起こる電気化学反応のより詳細なメカニズムを追求できると期待されるが、液中で AFM 像と STM 像の違いや、相互作用力とトンネル電流の関係性などについて、単一原子・分子レベルで議論されたことは一度もない。

2. 研究の目的

そこで本研究では、ダイナミックモードで動作する液中 AFM に、走査型トンネル顕微鏡 (STM) としての機能を付加し、固体電極表面の構造と電子状態を、液中かつ原子分解能で、同時に測定できる技術を開発することを目的とした (図 1)。

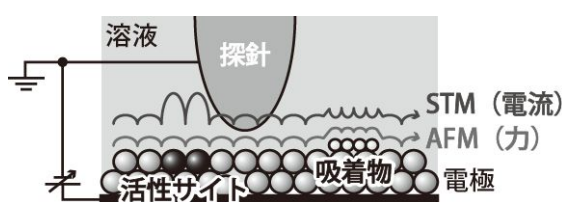


図 1 液中 AFM/STM 同時測定イメージ

3. 研究の方法

真空中では、導電性カンチレバーを使うだけで AFM/STM 同時計測が可能であるのに対し、溶液中では、溶液を介して探針 - 試料間に漏れ電流が流れるため、探針先端部以外を絶縁コーティングする必要がある。そのような絶縁コーティングを、マイクロスケールの微細構造をもつ AFM カンチレバーに対して行うには特殊な技術が要求される。そこで本研究では qPlus センサを用いる。qPlus センサは、カンチレバーに代わる AFM プロブのひとつで、音叉型水晶振動子の片方の梁を基板に固定し、もう片方の梁の先端に金属探針を取り付けたものである (Giessibl, Appl. Phys. Lett., 1998)。qPlus センサは金属線でできた探針を利用しているため、液中 STM と同じ絶縁コート探針を利用することで、液中での FM-AFM/STM 同時観察が原理的に可能となると期待される。

4. 研究成果

図 2 に本研究で開発した同時計測用 qPlus センサの写真を示す。従来の水晶振動子を固定するアルミナ基板にトンネル電流検出用の電極を追加したものを試作した。水晶振動子の固定は従来法通りである。探針には、直径 0.1 mm のタングステン線を電解研磨したものを用い、絶縁コーティングは、加熱して溶融したアピエゾンワックスにタングステン探針を貫通させることで実現した。探針に流れるトンネル電流を検出するために、カミソリでアピエゾンワックスの一部を除去し、露出したタングステン表面と金線を導電性接着剤で固定した。金線のもう一端はアルミナ基板の電極に同じ導電性接着材で固定した。

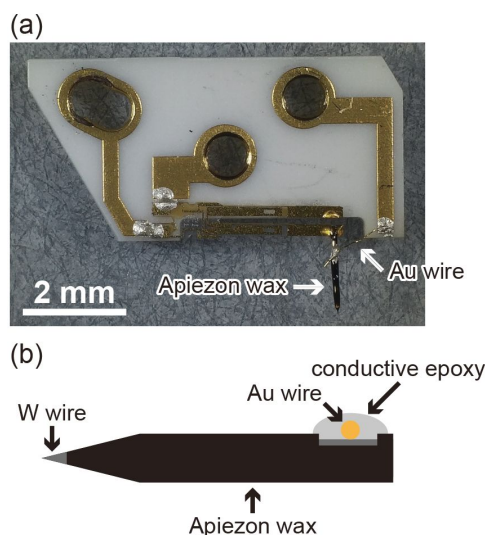


図 2 : (a) 試作した qPlus センサの写真

(b) 絶縁探針の概要図。

図3に試作した qPlus センサの周波数特性を示す。既報の qPlus センサに比べて Q 値は低いが、共振周波数があまり変わらないことから、アピエゾンワックスや金線の重さの影響が小さいと考えられる。

この qPlus センサを用いて、qPlus センサの振動振幅とトンネル電流の距離依存性を同時に測定した。従来の液中 STM 測定では、探針・試料の電位を制御するために、バイポテンショスタットを用いるが、ここでは単純化のため、微弱なバイアス電圧を試料に印加した。また、ダイナミックモードとして振幅変調 (AM) 方式を採用した。

図4に示すように、qPlus センサの振動振幅が、ある点から相互作用力を受けて減少し始めるのに対し、振動振幅が減少し始める直前にトンネル電流が流れていることから、力(振動振幅)とトンネル電流の異なる距離依存性が確認された。さらに、漏れ電流がほとんど見られないことから、探針の絶縁コーティングが機能していることがわかる。

図5に 100 mM KCl 水溶液中で同時観察した HOPG 表面の AFM 像と STM 像を示す。図5(a)は AM 方式で取得した凹凸像であり、HOPG のステップエッジが確認できる。図5(a)の右上のテラス領域を切り取りコントラスト調整した AFM 像(図5(b))を見ると、吸着物が存在していることがわかる。図5(a)と同時に取得した STM 像の同じ領域を切り取ったものを図5(c)に示す。テラスと吸着物でトンネル電流量が異なる様子が見られたことから、液中で AFM 像と STM 像の同時取得が可能であると結論付けた。

以上の結果をまとめると、本研究を通じて、液中で力とトンネル電流を同時検出するための絶縁コーティング金属探針を有する qPlus センサの作製に成功し、液中で AFM/STM 同時計測が可能であることを実証した。

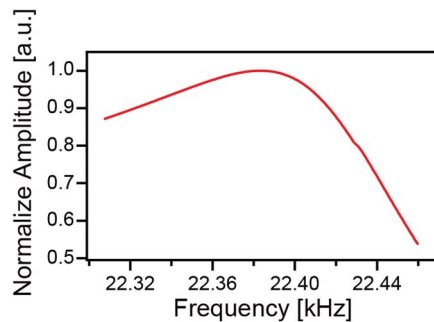


図3 : (a)試作した qPlus センサの水中での周波数特性 (共振周波数 : 22.4 kHz、Q 値 : 98)。

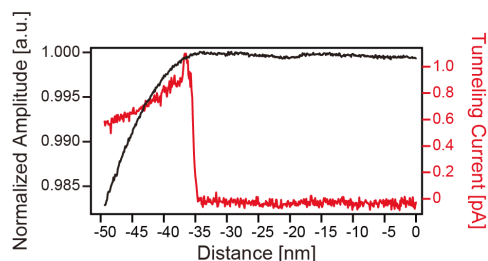


図4 : 同時に測定した qPlus センサの振動振幅とトンネル電流の距離依存性 (バイアス電圧 : +100 mV)。

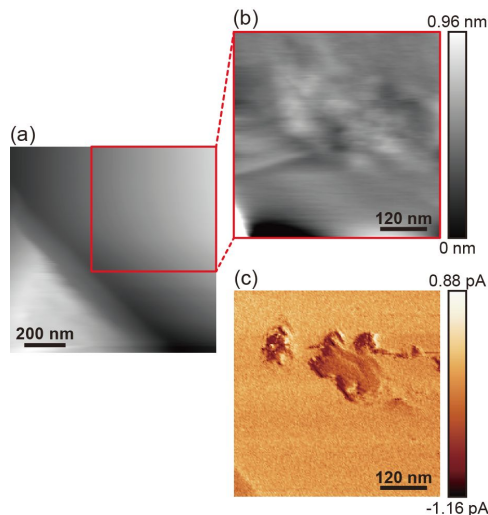


図5 : (a) AM-AFM で観察した HOPG の凹凸像、(b) (a)の一部を拡大した凹凸像、(c)同時に取得した(b)と同じ領域の STM 像 (100 mM KCl 水溶液中、バイアス電圧 : +100 mV)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Samejima Yudai, Kobayashi Naritaka, Nakabayashi Seiichiro | 4. 巻 23 |
| 2. 論文標題 Polar zinc oxide surface in electrolyte solutions: an atomic view of reconstruction, hydration and surface states | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics | 6. 最初と最後の頁 18349 ~ 18358 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CP02371C | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Meguriya Keisuke, Kikuchi Shiori, Kobayashi Naritaka, Yoshikawa Hiroshi Y., Nakabayashi Seiichiro, Kawamura Ryuzo | 4. 巻 58 |
| 2. 論文標題 Reversible surface functionalization of motor proteins for sustainable motility | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics | 6. 最初と最後の頁 SDD101 ~ SDD101 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab17ca | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Togo Shodai, Sato Ken, Kawamura Ryuzo, Kobayashi Naritaka, Noiri Makoto, Nakabayashi Seiichiro, Teramura Yuji, Yoshikawa Hiroshi Y. | 4. 巻 4 |
| 2. 論文標題 Quantitative evaluation of the impact of artificial cell adhesion via DNA hybridization on E-cadherin-mediated cell adhesion | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 APL Bioengineering | 6. 最初と最後の頁 016103 ~ 016103 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5123749 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Umemoto Megumi, Kawamura Ryuzo, Yoshikawa Hiroshi Y., Nakabayashi Seiichiro, Kobayashi Naritaka | 4. 巻 59 |
| 2. 論文標題 Simultaneous atomic-resolution flexural and torsional imaging in liquid by frequency modulation atomic force microscopy | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics | 6. 最初と最後の頁 S11101 ~ S11101 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab7479 | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Kentaro Kashiwagi, Tamon Hattori, Yudai Samejima, Naritaka Kobayashi, Seiichiro Nakabayashi | 4. 巻 123 |
| 2. 論文標題 Hydrogen Nanobubbles at Roughness Regulated Surfaces; Why Does the Normal Hydrogen Electrode Need a Platinized-Platinum Electrode? | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 7416-7424 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b11648 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Naritaka Kobayashi*, Mihoko Maruyama, Yoichiro Mori, Suguru Fukukita, Hiroaki Adachi, Kazufumi Takano, Satoshi Murakami, Hiroyoshi Matsumura, Tsuyoshi Inoue, Masashi Yoshimura, Seiichiro Nakabayashi, Yusuke Mori, Hiroshi Y Yoshikawa | 4. 巻 122 |
| 2. 論文標題 Atomic-Scale Imaging of Surface and Hydration Structures of Stable and Metastable Acetaminophen Crystals by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C | 6. 最初と最後の頁 21983-21990 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b06928 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 小林成貴 |
| 2. 発表標題 液中原子間力顕微鏡による結晶表面の水和構造計測 |
| 3. 学会等名 第50回結晶成長国内会議 (招待講演) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 鮫島悠大, 吉川洋史, 中林誠一郎, 小林成貴 |
| 2. 発表標題 電解液中におけるZn終端ZnO単結晶(0001)表面の電荷とステップ密度の相関 |
| 3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 小林成貴, 吉村瞭, 高橋秀実, 丸山美帆子, 中嶋誠, 岡田修司, 吉村政志, 森勇介, 中林誠一郎, 吉川洋史 |
| 2. 発表標題 周波数変調原子間力顕微鏡による有機非線形光学結晶の水和構造計測 |
| 3. 学会等名 第48回結晶成長国内会議 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 梅本愛美, 川村隆三, 吉川洋史, 中林誠一郎, 小林成貴 |
| 2. 発表標題 AFMによる α -グリシン結晶の水和構造の結晶面間比較 |
| 3. 学会等名 第48回結晶成長国内会議 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Yudai Samejima, Kentaro Kashiwagi, Tamon Hattori, Naritaka Kobayashi and Seiichiro Nakabayashi |
| 2. 発表標題 Hydrogen Nanobubbles at Roughness-Controlled Platinum Surface |
| 3. 学会等名 Electrochemistry Conference 2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Megumi Umemoto, Ryuzo Kawamura, Hiroshi Y. Yoshikawa, Seiichiro Nakabayashi and Naritaka Kobayashi |
| 2. 発表標題 Simultaneous Atomic-Resolution Flexural and Torsional Imaging in Liquid by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy |
| 3. 学会等名 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 鮫島悠大, 柏木顕太郎, 服部多聞, 吉川洋史, 川村隆三, 小林成貴, 中林誠一郎 |
| 2. 発表標題 表面粗さが白金電極上の水素ナノバブルに与える影響 |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 小林成貴, 丸山美帆子, 森陽一郎, 福喜多俊, 安達宏昭, 高野和文, 村上聡, 松村浩由, 井上豪, 吉村政志, 中林誠一郎, 森勇介, 吉川洋史 |
| 2. 発表標題 薬剤有機分子結晶表面に形成される水和構造の多形間比較 |
| 3. 学会等名 第47回結晶成長国内会議 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 梅本愛美, 川村隆三, 吉川洋史, 中林誠一郎, 小林成貴 |
| 2. 発表標題 周波数変調AFMによる有機結晶多形の原子スケール水和構造計測 |
| 3. 学会等名 第47回結晶成長国内会議 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 梅本愛美, 川村隆三, 吉川洋史, 中林誠一郎, 小林成貴 |
| 2. 発表標題 周波数変調AFMによる有機結晶多形の原子スケール水和構造計測 |
| 3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|