

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：22701

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15175

研究課題名(和文)単分子の電気伝導率と剛性の同時計測に向けたSTM/熱振動AFM複合機の開発

研究課題名(英文)Development of STM/Thermal Vibration AFM for Simultaneous Measurement of Single Molecular Conductivity and Rigidity

研究代表者

大江 弘晃(OOE, Hiroaki)

横浜市立大学・理学部・助教

研究者番号：20793194

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：固体表面の原子/分子の複合的な特性(例えば、金属表面に吸着した分子ワイヤーの電気伝導率、剛性、伸縮性の相関特性)の計測を目標に、「走査トンネル顕微鏡(STM)」と「熱振動で力を計測する原子間力顕微鏡(熱振動AFM)」を組み合わせた複合型走査プローブ顕微鏡の開発に取り組んだ。従来、AFMカンチレバーの熱振動振幅は数ピコメートルと超微小であるため、力計測への応用は難しかった。そこで本研究では、カンチレバー振動信号をフーリエ変換して積算することで信号雑音比を向上させ、引力から斥力までの広いダイナミックレンジで力計測に利用可能なことを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、既存装置では難しい超微小振幅でのAFM計測の可能性を検討した。その結果、AFMカンチレバーの原理的最小振幅である熱振動を利用して、共振スペクトル(振動振幅密度の周波数依存性)の変形を通して引力から斥力まで広い範囲で力計測が可能であることが明らかになった。AFMカンチレバーの硬さが約1kN/m、温度が300Kのとき、熱振動振幅は約1ピコメートルである。これは原子分子の1%程度の微小サイズであるため、例えば分子チェーンの連絡部の屈曲による電気伝導特性の変化などのような静的な複合計測への応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：For simultaneous measurement of complex atomic/molecular properties on solid surface (e.g. correlation of conductivity, stiffness, and elasticity of molecular wires on a metal surface), we tried to develop compound scanning probe microscopy having functions of Scanning Tunneling Microscopy (STM) and thermalvibration Atomic Force Microscopy (AFM).

Conventionally, the thermalvibration amplitude of AFM cantilever, which is only a few picometers, has hard to use for the force measurement. However, we have adopted the integrated FFT signal of the AFM cantilever vibration to improve the signal-to-noise ratio. Consequently, we have demonstrated that the force detection by thermalvibration with a wide dynamic range from attractive to repulsive interactions.

研究分野：表面物理

キーワード：原子間力顕微鏡 熱振動 分子チェーン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体表面や固液界面では、表面/界面の原子/分子の特性が顕在化し、バルク結晶からは予想できない効果が現れる。そして、原子/分子が「どのような効果」で「どのような特性」を発現するかを解明するためには、原子/分子1つ1つの電気伝導率や剛性などの特性を多角的に計測する技術の発展が必要である。これについて、走査プローブ顕微鏡 (SPM) は、鋭い探針を試料表面に接近させ、探針試料間の相互作用を検出しながら試料表面に沿って走査し、表面/界面の微細構造を高い空間分解能で観察できる点で有望である。

本研究では、SPM の中でも広く普及されている走査トンネル顕微鏡 (STM) および原子間力顕微鏡 (AFM) を基に、1分子の機械的特性と電気的特性の精密計測法の開拓に取り組む。

2. 研究の目的

本研究の目標は、SPM 技術で固体表面の単原子/単分子の複合的な特性 (例えば、金属表面に吸着した分子ワイヤーの電気伝導率、剛性、伸縮性の相関特性) の計測技術を確立することである。そのための手法として、STM/AFM による単原子/単分子の電流と力の高分解能同時計測が有効である。しかし、STM 単体もしくは AFM 単体と比較すると複合計測の報告は少なく、未だ普及した技術とは言い難い。この原因は「装置構築コストの高さ」と、計測時の制御パラメータが多いためユーザーの習熟度が計測結果に如実に表れるという「使用難度の高さ」にある。本研究では、その問題を解消すべく、簡素な装置構成かつ少ない制御パラメータで固体表面を観察する、独自の複合 SPM を開発する。

3. 研究の方法

複合 SPM の開発は、STM を基本骨子として力計測システム (Dynamic-AFM 機能) を組み込むことにした。Dynamic-AFM 機能は、装置構成と簡素化と計測時の制御パラメータを減らすために、AFM カンチレバー振動の変調/復調回路 (位相同期回路: PLL) を省き、AFM カンチレバーの熱エネルギーによる共振 (熱振動) の周波数応答を利用することに決めた。さらに、力センサーは STM の金属探針部 (いわゆる Tip ホルダー) と同サイズに設計し、既存の STM 装置を容易に流用可能な構成で電流と力の同時計測を実現する。STM を装置開発の下地にすることで、探針試料間の距離 (z) の制御にトンネル電流を利用できる。そしてトンネル電流 ($I_t \propto \exp z$) を指標として、探針試料間に働く静電気力 ($F_{ele} \propto V^2 z^{-2}$) を制御し、熱振動スペクトルを応用した探針試料間相互作用力の計測可否およびその精度について大気環境で検証した。

4. 研究成果

本研究で開発する複合型プローブ顕微鏡の具体的な構成について、金属探針の材料には白金イリジウム (PtIr) ワイヤー、AFM カンチレバーには音叉型水晶振動子製の力センサー (qPlus センサー) を利用した。図 1 に試作した複合 STM の外観写真を示す。大気環境で SPM 計測を行う場合、大気の振動 (音) による装置構成パーツの共振が誘起され、観察試料とセンサーの相対位置がサブ nm レベルで揺らぐ。この揺らぎは SPM 像の空間分解能にダイレクトに影響するため、大気型の SPM では音響対策が重要になる。そこで本研究で

は、装置剛性が高くなるよう一つの金属ブロックから削り出したメタルケース内に顕微鏡部を構築した。さらにその装置を恒温槽内にバネ吊りし、エディカレントダンパで制振することで、外部で生じた機械的外乱の伝達を極力抑制した。図2は、構築装置の回路構成である。STM信号とAFM計測の混線を防ぐために、AFMカンチレバー先端にSTM用配線を構築し、それぞれ独立したパスで信号計測を行う。純粹なSTMと比較して、増設した機構は0.1mm×0.2mm×3mm程度のカセンサー、10mm×10mm×10mm程度のAFM用電流アンプとその配線のみである。

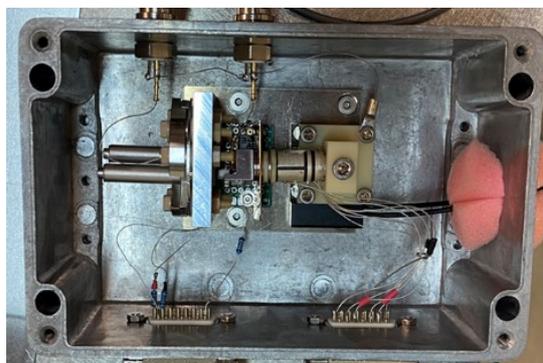


図1. 試作したSTM/熱振動AFM

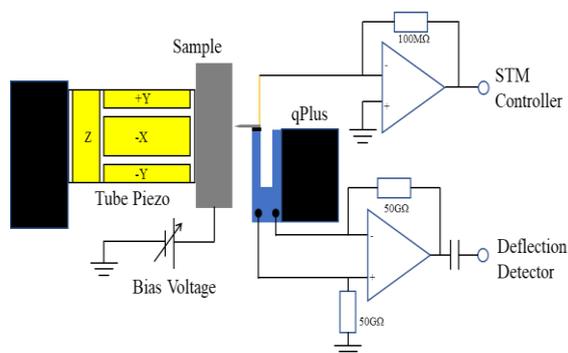


図2. 試作したSTM/熱振動AFMの信号処理

この装置にカンチレバー振動の変調/復調用の位相同期回路を接続すると、通常のDynamic-AFM計測も実施できる。そこで構築装置の性能評価のために無制御大気環境でDynamic-AFM計測を行った。図3(a) HOPGの剥離面、図3(b)はイオン性結晶KBr(100)面を用いて得られた観察像である。(a)のHOPGステップテラス構造より、約3ÅのHOPG高さの差を無制御大気環境でも識別可能なこと、装置の安定性および探針と試料表面が著しく汚染されていないことが確認できた。(b)のKBr(001)の観察像には周期的な構造が微かに表れており、これはKBr(100)面の原子配列を反映している可能性がある。これより、本装置は、Dynamic-AFMとして十分な計測性能を得ることが分かった。

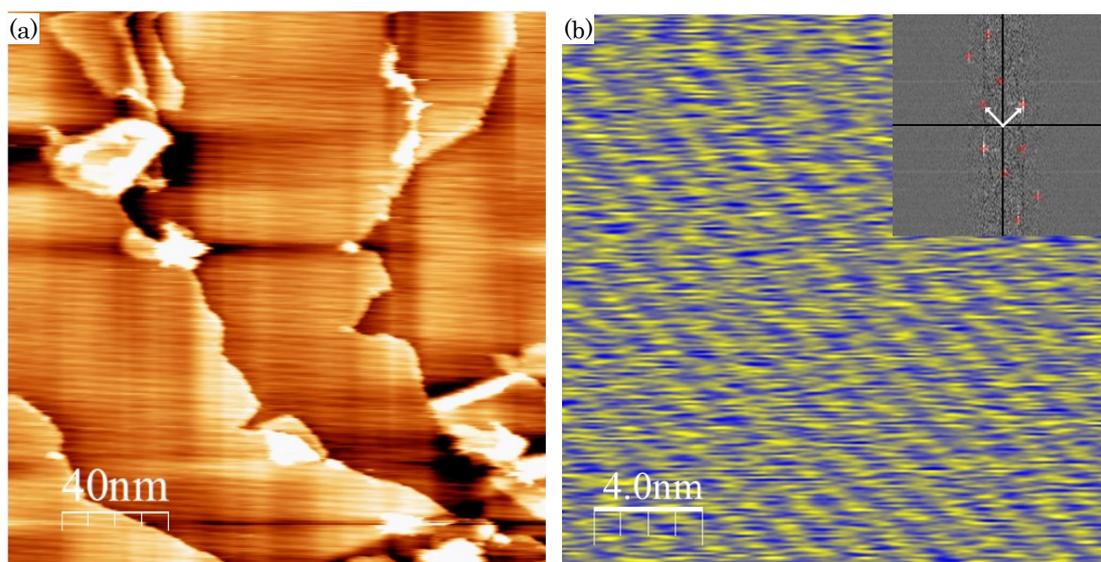


図3. (a) HOPGの大気中Dynamic-AFM像(200nm×200nm).
(b) KBr(100)の大気中Dynamic-AFM像(12nm×12nm). インセットは2D-FFT像.

構築装置の評価の後には、引き続き HOPG を試料に用いて、熱振動を応用した力測定の実証を実施した。具体的な手順として、まずトンネル電流を検知するまで探針と試料を近接させる。次に距離制御をオフにして、探針試料間距離を固定して試料に印加するバイアス電圧を変化させた場合と、電位差を固定して距離を変化させた場合の二種類の計測を行った。この時、力センサーに働く静電引力は $F_{ele} \propto V^2 z^{-2}$ に従って強度が変化するはずである。この過程で、連続的に力センサーの熱振動スペクトルを計測して、静電引力によるスペクトル形状の変化を解析する。図4に得られた熱振動スペクトルの解析結果を示す。(a)は電圧を変化させた場合の計測結果で、横軸は探針試料間の電位差、縦軸は熱振動スペクトルを解析して得られた共振周波数のシフト量である。計測は±10Vの範囲を2V刻み実施し、静電引力の電位差依存性に当たる V^2 曲線を内挿してある。熱振動の共振周波数は電圧の二乗に比例して、上に凸の parabola を描いたことが見て取れる。(b)は距離を変化させた場合の計測結果で、横軸は探針試料間の距離(z)、縦軸は熱振動スペクトルの共振周波数のシフト量である。計測は1nm刻みで実施し、静電引力の距離依存性に当たる z^{-2} 曲線を内挿してある。zが小さくなる(探針と試料が近づく)と共振周波数の変化が負に増大している。電圧スイープと距離スイープの二種の計測から、確かに熱振動を応用して探針試料間の引力相互作用できることが明らかになった。

カンチレバー振動の共振周波数変化を参照して、力センサーに働いた外力を検知する手法は、Dynamic-AFM の一種である周波数変調 (FM-) AFM としてすでに広く知られている。

しかし、PLL と AGC を用いた FM-AFM 計測の場合、図5のように熱振動と同程度の超微小振動では十分な信号雑音比が得られず、力計測を実施できない。

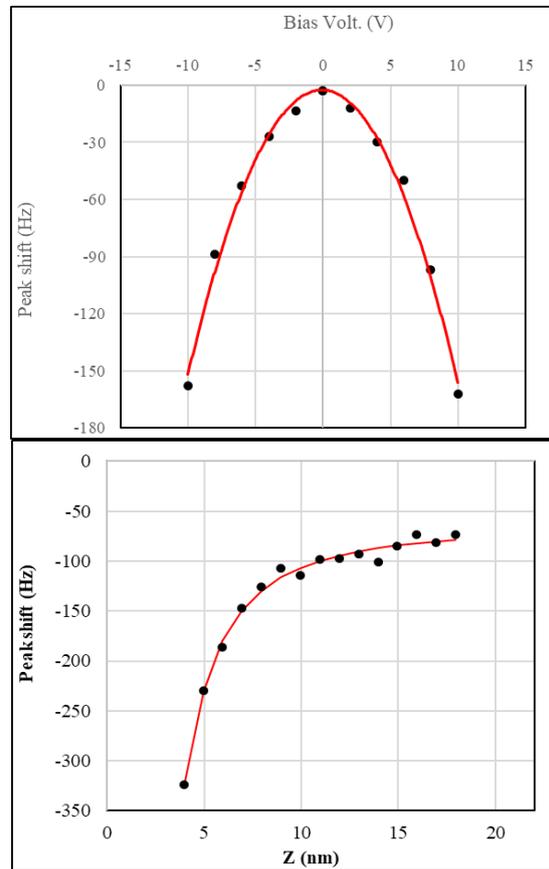


図4. 熱振動を応用した力計測のプロット (a) 電圧スイープ (b) 距離スイープ

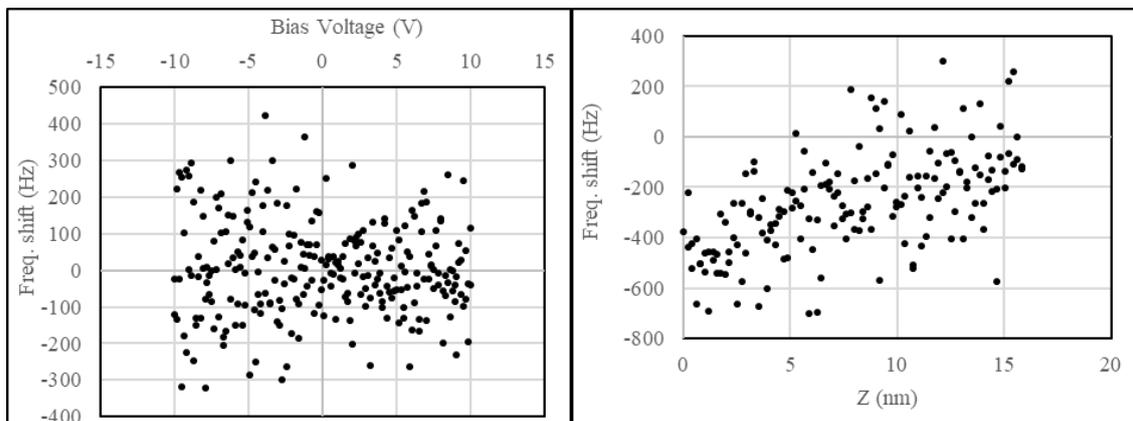


図5. 熱振動の2倍の振動振幅で実施した FM-AFM 計測 (a) 電圧スイープ (b) 距離スイープ

本研究で取り組んだ、原子/分子のサイズ (1Å ~ 1 nm) よりもはるかに小さなスケールの

ダイナミクスである熱振動力を応用した力計測は、準静的な計測が求められる複合的特性解析を進めるうえで重要な手法に発展できる可能性がある。今後は、熱振動を応用した力計測の結果を画像化するために必要な、計測自動化について開発を進める予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大江弘晃
2. 発表標題 STMに組み込んだqPlusセンサーの熱振動を利用した力計測の検討
3. 学会等名 第82回秋季応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大江弘晃
2. 発表標題 qPlusセンサーの熱振動を利用した力計測
3. 学会等名 第68回春季応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2022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
---------	---------