

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25246027

研究課題名(和文)原子間力顕微鏡を用いた絶縁体表面でのナノ構造体の構築と電荷移動現象の解明

研究課題名(英文) Assembly and charge transfer mechanism of nanostructures on insulator surfaces using atomic force microscopy

研究代表者

菅原 康弘 (SUGAWARA, YASUHIRO)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40206404

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,200,000円

研究成果の概要(和文)：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。本研究では、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との関係を研究した。具体的には、アルミナ表面の線欠陥に構築されたパラジウム原子からなるナノ構造体を取り上げ、ナノ構造体が負に帯電することを解明した。

研究成果の概要(英文)：The electronic structure of nanostructures grown on insulator surfaces would be strongly influenced by charge transfers to or from the surface defects, dramatically changing the physical and chemical properties of the nanostructures. Therefore, in order for us to be able to design and realize nanostructures with the desired novel functionality, e.g., a certain catalytic property, it is critical that we have a detailed understanding of the interaction between nanostructures and surface defects. In this research project, we clarified the charge transfer phenomena between defects and nanostructures on insulator surfaces and investigated the relationship between the structure and the charge state of the nanostructures.

研究分野：薄膜・表面界面

キーワード：走査プローブ顕微鏡

## 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。

これまで、絶縁体表面上のナノ構造体の特性解明には、チャージアップ(帯電)の問題が生じない光電子分光法や赤外吸収分光法が用いられてきた。しかし、これらの方法は、マクロな領域の特性を平均化したものであり、原子スケールでの理解は不可能である。原子分解能で表面を観察できる電子顕微鏡や走査トンネル顕微鏡は、電気的方法に基づくため、厚い絶縁体には適用できない。

力学的手法に基づく原子間力顕微鏡は、原子分解能で絶縁体表面の構造と電荷状態を観察でき、次世代のツールとして期待されている。しかし、これまでは、反応ガスの含まない系に限られており、実条件下での物理・化学的振る舞いを説明しているかどうかは疑問である。

原子間力顕微鏡は、探針・表面間に働く力を用いて表面を観察するため、探針先端が不活性な絶縁膜で覆われていれば、反応ガス中でも表面を原子レベルで観察することが可能である。また、観察時に電子を注入しないため、電子励起による化学反応を完全に防ぐことができる。

## 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。

具体的な研究課題は、以下の2点である。

- (1) 原子操作により、構造と構成原子数の明らかなナノ構造体を絶縁体表面上に構築する。
- (2) 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。

## 3. 研究の方法

### (1) カンチレバーの高感度化・高分解能化

原子操作を高安定・高精度に行うため、原子間力顕微鏡の高感度化と高分解能化を実現する。

### (2) 変位検出計の高感度化の実現

原子間力顕微鏡の高感度化と高分解能化を実現するため、カンチレバーの変位検出計の低ノイズ化を実現する。

### (3) 静電気力分光法の高感度化の実現

絶縁体表面上に形成される欠陥やナノ構造体の電荷状態を探るため、静電気力分光法の高感度化を実現する。

### (4) 3次元静電気力分光法の開発

絶縁体表面での電荷移動現象を解明するため、試料表面の3次元の静電気ポテンシャル分布を導出し、表面欠陥とナノ構造体との間の電荷移動に必要な障壁の大きさと電荷移動が生じる経路を議論できるようにする。

### (5) 絶縁体表面の欠陥構造と電荷状態の解明

原子間力顕微鏡と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測定する。

### (6) 欠陥の影響のあるナノ構造体の局所電荷状態の解明

絶縁体表面において欠陥近傍に形成したナノ構造体の局所電荷状態を解明する。具体的には、3次元フォース分光法や静電気力分光法を駆使して、ナノ構造体が、局所電荷状態にどのように影響するかを解明する。

## 4. 研究成果

### (1) カンチレバーの小振動動作・高周波動作による高感度化・高分解能化

従来のカンチレバー(ばね定数  $k=40\text{N/m}$ 、共振周波数  $f=150\text{kHz}$ )に比べて、ばね定数が大きく、共振周波数の高いカンチレバー( $k=2,000\text{N/m}$ 、 $f=2\text{MHz}$ )を導入し、小振動振幅(0.1nm程度)での安定動作を実現した。この結果、探針・試料間の相互作用時間が長くなり、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。

### (2) 変位検出計の高感度化の実現

現有の光てこ方式変位検出計で問題となっている半導体レーザのモードホップノイズを高周波重畳により低減し、低ノイズ化を実現した。また、光出力を最適化し、ショットノイズが支配するレベルまで低ノイズ化した。

### (3) 静電気力分光法の高感度化の実現

カンチレバーの高いQ値を利用することに

より、探針・試料間に作用する静電気力（保力）を高感度に測定できるようにした。

#### (4) 3次元静電気力分光法の開発

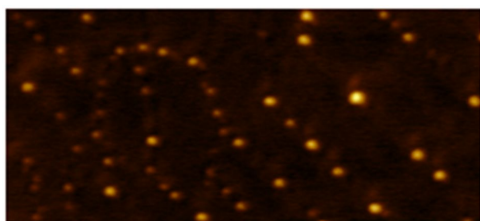
探針・試料間距離を変えながら、静電気力によるカンチレバーの共振周波数の変化（周波数シフト）を3次的に測定し、数値計算により、静電気力の3次元分布、さらにはクーロンポテンシャルの3次元分布を導出できるようにした。

#### (5) 絶縁体表面の欠陥構造と電荷状態の解明

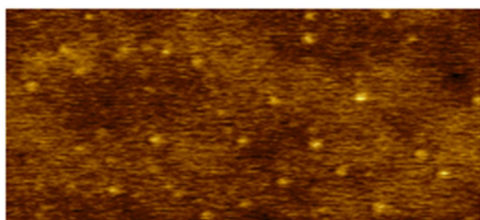
絶縁体表面として、NiAl(110)表面を熱酸化させて形成したアルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  表面を取り上げ、その表面の欠陥構造と電荷状態を測定した。なお、表面欠陥としては  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  表面のドメイン境界の線欠陥を取り上げた。

#### (6) 欠陥の影響のあるナノ構造体の局所電荷状態の解明

アルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  表面のドメイン境界の線欠陥にパラジウム (Pd) 原子からなるナノ構造体を構築し、その局所電荷状態を測定した。具体的には、3次元フォース分光法や静電気力分光法を駆使して、ナノ構造体が、局所電荷状態にどのように影響するかを測定した。その結果、ナノ構造体は負に帯電していることと（図1）原子数が増えるほど、帯電量が増加することが判明した。この結果は、表面の欠陥よりナノ構造体へ電子が移動していることを示している。



(a) 表面形状像



(b) 局所接触電位差像

図1 アルミナ表面上のPdナノ構造体の(a)表面形状像と(b)局所接触電位差像

#### 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 9 件)

Y. J. Li, S. H. Lee, Y. Kinoshita, Z. M. Ma, H. Wen, H. Nomura, Y. Naitoh, and Y. Sugawara, "Growth Models of Coexisting  $p(2\times 1)$  and  $c(6\times 2)$  Phases on Oxygen-Terminated Cu(110) Surface Studied by Noncontact Atomic Force Microscopy at 78 K", *Nanotechnology*, 査読有, 27, 205702 (1-7), 2016.

DOI:10.1088/0957-4484/27/20/205702

J. Yamanishi, T. Tokuyama, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, "Distance Dependence of Atomic-Resolution Near-Field Imaging on the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  Surface Based on the Surface Photo-Voltage of a Silicon Probe Tip", *Nano Research*, 査読有, 9(2), 530-536, 2016.

DOI: 0.1007/s12274-015-0934-4

Y. J. Li, J. Brndiar, Y. Naitoh, Y. Sugawara, and I. Stich, "Atomic Force Microscopy identification of Al-sites on ultrathin aluminum oxide film on NiAl(110)", *Nanotechnology*, 査読有, 26, 505704 (1-5), 2015.

DOI:10.1088/0957-4484/26/50/505704

Y. Sugawara, J. Yamanishi, T. Tokuyama, Y. Naitoh, and Y. J. Li, "Atomic-Resolution Imaging of the Optical Near Field Based on the Surface Photovoltage of a Silicon Probe Tip", *Phys. Rev. Appl.*, 査読有, 3, 044020(1-6), 2015.

DOI: 10.1103/PhysRevApplied.3.044020

L. Kou, Z. M. Ma, Y. J. Li, Y. Naitoh, M. Komiyama, and Y. Sugawara, "Surface potential imaging with atomic resolution by frequency-modulation Kelvin probe force microscopy without bias voltage feedback", *Nanotechnology*, 査読有, 26, 195701(1-7), 2015.

DOI:10.1088/0957-4484/26/19/195701

E. Arima, S. Takada, K. Isoyama, I. Tokuda, Y. Naitoh, Y. J. Li, S. Yoshimura, H. Saito, H. Nomura, R. Nakatani and Y. Sugawara, "Magnetic Force Microscopy Using Tip Magnetization Modulated by Ferromagnetic Resonance", *Nanotechnology*, 査読有, 26, 125701(1-6), 2015.

DOI:10.1088/0957-4484/26/12/125701

J. Bamidele, S. H. Lee, Y. Kinoshita, R. Turanský, Y. Naitoh, Y. J. Li, Y. Sugawara, I. Stich and L. Kantorovich, "Vertical atomic manipulation with dynamic AFM without tip change via multi-step mechanism", *Nature Communications*, 査読有, 5, 4476(1-7), 2014.

DOI:10.1038/ncomms5476

J. Bamidele, R. Turansky, S. H. Lee, Y. Naitoh, Y. J. Li, Y. Sugawara, I. Stich and L. Kantorovich, "Image formation and contrast inversion in noncontact atomic force

microscopy imaging of oxidized Cu(110) surfaces”, Phys. Rev. B, 査読有, 90, 035410(1-7), 2014.

DOI:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.035410>

Z. M. Ma, L. Kou, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, “The stray capacitance effect in Kelvin probe force microscopy using FM, AM and heterodyne AM modes”, 査読有, Nanotechnology, 24, 225701(1-8), 2013.

DOI:10.1088/0957-4484/24/22/225701

〔学会発表〕(計 9 件)

Y. Kinoshita, S. H. Lee, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, “Atomic Manipulation and Force Spectroscopy on Cu(110)-O Surface with Low Temperature FM-AFM”, The JSPS UK-Japan Symposium on Atomic and Molecular Manipulation: Force and Tunnel Current in Scanning Probe Microscopy, December 15-16, 2015, Nottingham, U.K. (Invited talk).

Y. Sugawara, J. Yamanishi, Y. Naitoh and Y. J. Li, “Atomic Resolution Imaging of Photon-induced Force on the Sapphire  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) Surface”, The International Symposium on Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices, December 3-4, 2015, Osaka, Japan (Invited talk).

Y. Sugawara, “Atomic-scale Imaging of Electronic properties of the Surface by Electrostatic Force Microscopy”, The EMN (Energy, materials, Nanotechnology) Bangkok Meeting 2015, November 10-13, 2015, Bangkok, Thailand (Invited talk).

J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, “Atomic-resolution imaging of topography and optical near-field on the sapphire  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface”, 2015 Collaborative Conference on 3D & Materials Research, BEXCO, Busan, Korea, July 16, 2015 (Invited talk).

J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li, and Y. Sugawara, “Atomic-resolution Imaging of Topography and Optical Near-field on Insulating Surface”, The 3<sup>rd</sup> China-Japan Symposium on Nanomedicine, Institute of Basic Medical Science, Beijing, China, July 20, 2015 (Invited talk).

Y. Sugawara, “Atomic-resolution Imaging of the Optical Near-field Using Photon-induced Force”, World Congress and Expo of Nanotechnology and Materials Science, April 13-15, 2015, Dubai, UAE (Invited talk).

Y. Sugawara, L. Kou, R. Kanbarashi, H. F. Wen and Y. J. Li, “Surface Potential Measurement of TiO<sub>2</sub>(110) by Using Atomic

Force microscopy (AFM)/Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)”, Collaborative Conference on 3D & Materials Research, June 24, 2014, Incheon, Korea(Invited talk)

Y. Sugawara, S. Yamada, M. Furukawa, T. Tokuyama, J. Yamanishi, Y. Naitoh, and Y. J. Li, “Atomic resolution Imaging of Optical Near-field on the Au(111) Surface Using Force Detection”, The 2nd Japan-China Symposium on Nanomedicine, Hiroshima, Japan, May 17, 2014 (Invited talk)

Y. Sugawara, “Magnetic Force Microscopy Using Ferromagnetic Resonance”, 7th International Conference on Materials Engineering for Resources, November 20–22, 2013, Akita, Japan (Invited talk).

〔図書〕(計 1 件)

菅原康弘、オーム社、原子間力顕微鏡 (AFM)、マイクロビームアナリシスハンドブック、206-210、2013.

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

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

菅原 康弘 (SUGAWARA, Yasuhiro)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：40206404

(2) 研究分担者

李 艶君 (LI, Yanjun)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：50379137

内藤 賀公 (NAITOH, Yoshitaka)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：90362665