

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390079

研究課題名(和文) X線支援原子間力顕微鏡 XANAM の量子干渉効果に基づく理解

研究課題名(英文) A study on X-ray aided non-contact atomic force microscopy (XANAM) in terms of quantum interference

研究代表者

鈴木 秀士 (Shushi, Suzuki)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30322853

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：絶縁体表面にも適用可能な非接触原子間力顕微鏡と放射光X線を組み合わせたナノスケール元素分析・化学状態分析法、X線支援非接触原子間力顕微鏡(X-ray Aided Noncontact Atomic force microscopy, XANAM)の開発を行った。これは探針-試料間の相互作用を試料原子の内殻電子励起が可能なX線で人為的に変化させることで、探針直下の元素種の同定や化学状態識別を可能とする手法である。本課題により相互作用測定の高精密化と解析方法を確立した。また元素選別イメージング像の取得の足がかりとなるデータ取得に成功した。

研究成果の概要(英文)：Development of chemically sensitive atomic force microscopy (AFM) is one of the challenging issue for surface science at the nanoscale. In this study, X-ray Aided Noncontact Atomic force microscopy (XANAM) was developed for nano-scale elemental surface analysis in combination with the Synchrotron radiation X-ray techniques. X-ray can excite inner core shell electrons of an atom on a sample with tuning its energy into specific absorption energy to the atom. A proposed mechanisms of XANAM, utilizing the tip-surface interaction change which induced by X-ray absorption core level electron excitation, was proved experimentally with theoretical analysis. A preliminary data was obtained for the elemental mapping.

研究分野：表面物理化学

キーワード：走査プローブ顕微鏡(SPM) 非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM) 量子ビーム 放射光X線 表面元素分析 力場解析

1. 研究開始当初の背景

次世代の触媒や半導体材料の新材料開発には、複合化した元素成分・構造の特異な物性・化学反応性を如何に制御するかが重要である。その中で、「表面原子実空間観察」と「単原子操作」が可能という特徴を備える走査トンネル顕微鏡 (STM) や非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) は非常に有用である。しかし、これらの顕微鏡の観察対象の元素種や化学種を知る方法論の確立は道半ばである。近年提案されてきた放射光 STM による光電子検出法や NC-AFM による力相互作用分析においても、絶縁体試料表面への不適応や測定の実用化にはまだまだ課題がある。そこで、本研究では、絶縁体表面にも適用可能な NC-AFM を前提に、汎用的な元素分析法として既に確立した放射光 X 線元素分析を組み合わせ、X 線支援非接触原子間力顕微鏡 XANAM (X-ray aided non-contact atomic force microscopy) の開発を行ってきた (S. Suzuki et al., Chem. Lett., 33, 636-637, 2004)。これは、エネルギー可変の放射光 X 線の特徴を活かし、NC-AFM 像中の元素種を X 線吸収端エネルギーによって識別する手法である (図 1)。NC-AFM は、カンチレバーと呼ばれる探針プローブと固体試料表面との間に働く引力相互作用を検知し、画像化する手法である。近年の理論計算、理論研究から、相互作用力には長距離力である分散力、静電気力の他、短距離力である van der Waals 力に加えて、共有結合などの化学的相互作用も含まれていることが明らかとなっている。この化学結合力は探針先端原子と試料表面原子の電子軌道 HOMO と LUMO が関与するものである。そこで、この探針プローブと試料表面間に働く共有結合の相互作用力を X 線により制御する事、すなわち、試料中の内殻電子を励起し、HOMO あるいは LUMO に作用させて電子密度を変化させる事ができれば、化学結合力を制御する事ができると仮説を立てた (図 1)。そして実際、この仮説に従い実験を進め、科研費若手研究 A (No. 20686004)、B (No. 16750057) 等の成果として、(ア) 探針 - 表面間の引力相互作用が試料元素 X 線吸収端エネルギーの X 線照射によって変化する事、そ

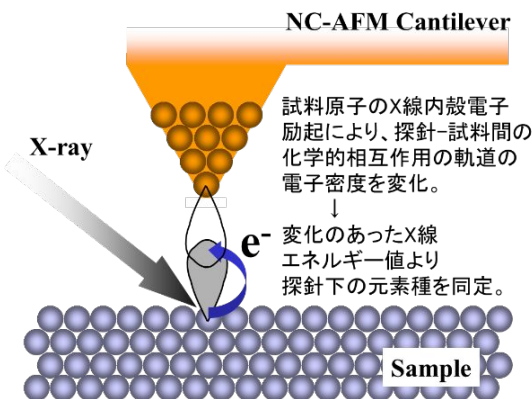


図 1 XANAM の概念図

れによって、探針で元素種を識別可能な事 (図 2) (イ) X 線照射下の表面で起こる相互作用変化を 2 次元画像化できる事、(ウ) 相互作用の探針-表面距離依存性 (フォーススペクトル) のエネルギー毎の測定により、相互作用の成分が解析可能な事、(エ) 探針 - 試料間の「電位差 ( $V_s$ )」が相互作用変化に深く関係する事、などを明らかにした。そして、大きくは 2 つの異なる X 線誘起の力場変化が生じることを結論づけた。しかし、その解釈は内殻励起過程との関連性も含め、明らかではなかった。

一般に NC-AFM 理論によれば、試料バイアス電圧 ( $V_s$ ) に応答する相互作用成分は静電気力に由来すると解釈できる。しかし、単純には XANAM の解釈には適用できなかった。実際、X 線吸収端後では光電子放出量が増えて系の静電気量が増えるにも係わらず、応答する成分は X 線吸収端後で小さくなった。また、もう一つの応答成分の解釈は、力場の X 線エネルギー依存性スペクトルに前例もないことから、増加部分 (凸) なのか減少部分 (凹) なのか、または 2 つの組み合わせだった波状なのか結論できなかった。そもそも、後者の凹凸成分は、前者の  $V_s$  に依存する成分をバックグラウンドとするため、前者の現れ方にも大きな影響をうける。極端な場合、前者が大きいと、後者はほとんど観測されないこともある。XANAM の理解には、こうした現象について、解釈ができなければできないが、達成できていなかった。

2. 研究の目的

以上を踏まえ本研究では、XANAM のスペクトル測定に現れる現象のメカニズム解明に焦点を絞り、以て XANAM の原理を理解することを目指した。その根幹は、探針と試料間に生じる化学結合、共有結合の電子準位である HOMO、LUMO に対する試料からの内殻電子励起過程の解釈にある。この試みは、第一義には、XANAM 測定法の深化が含まれる。また敢えてもう一つ挙げるならば、それは X 線と組み合わせることで明らかになっ

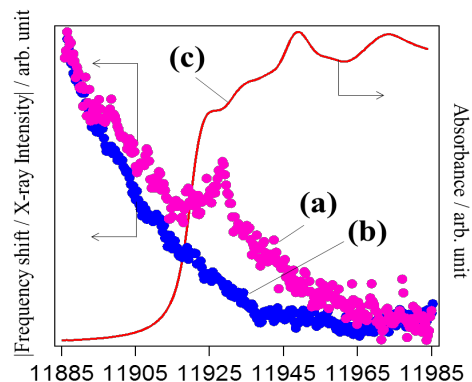


図 2 a) Au 表面および b) Si 表面で測定した XANAM の力信号の X 線エネルギー依存性。Au の吸収端でのみ変化が現れている。c) Au  $L_3$  吸収端 X 線吸収スペクトル

た新しい探針と試料間の相互作用のあり方を見いだすことに他ならない。すなわち、以下の2つを目的とした。

(1) XANAM 測定装置・方法論を刷新し、これまでの NC-AFM 理論を土台とした解析ができる解析法の開発を行うこと。

(2) これまでの NC-AFM 理論の枠組みにはない、探針 - 試料間のナノ空間における新しい物理の存在の可能性

1) については、実験手法であるので次項で説明する。一方、2) については、XANAM の測定の本質的部分でもありここで説明する。XANAM では、先に述べたように内殻電子励起過程を利用するが、本来的には短寿命の電子過程であるので、探針で観測されるためには何らかの長寿命化メカニズムが必要となると考えている。その考えとしては、まず当時 NC-AFM 観察における探針と試料間の化学結合が  $V_s$  で変化し、これは化学結合電子準位を介した探針と試料の量子力学的共鳴であるとする考え (T. Arai et al., Phys. Rev. B, 73, 073307/1-4, 2006) があつた。電子的共鳴により、XANAM で観測できるよう長寿命化する可能性である。もう一つは、古くはホールバーニング現象、近年ではレーザー物理学における「真空場誘起透明化 (Vacuum-induced Transparency: VIT)」現象 (H.T. Suzuki et al., Science, 333, 1266, 2011) などで示される電子準位間の電子授受に起因する励起状態の長寿命化である。(注: VIT とは、光共振器内に閉じ込めたセシウム原子が、同じく共振器内に誘起された真空電磁場準位からのコヒーレントな電子遷移 (量子干渉効果) により観測できなくなる現象である。)

### 3. 研究の方法

XANAM 測定の実験は全て、放射光実験施設高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 (KEK-PF、つくば市) にて行った。XANAM 装置 (図3) は KEK-PF に保管

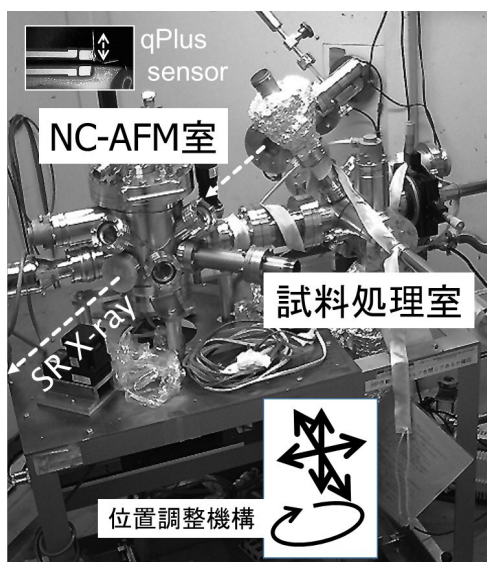


図3 KEK-PF に設置した現有装置

されており、超高真空 (UHV) に排気された NC-AFM 室と試料処理室の二室で構成される。また放射光 X 線光路上に、AFM 探針と試料がアプローチした状態を位置調整できる機構が備わっている。探針は qPlus sensor (Giessibl et al., Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 3956.) 技術を、独自設計のもと導入してある。qPlus sensor は、音叉型水晶振動子に STM 様の探針を取り付けた AFM プローブである。尖った探針ほど共有結合力に対する感度が高い (T. Eguchi et al., Phys. Rev. Lett., 89 (2002) 266105.) ため、XANAM 測定に適している。また一般的な AFM 光学系が不要なので、外部から光を導入する実験との相性がよい。探針作成等は、マイクロマニピュレータ等を用いて、音叉型水晶振動子の組み付け、振動子の端への W 線材の取り付け、電解研磨等を行って作成する。W 線材へは、別途トンネル電流検出用の配線も取り付けることで、STM としての動作も可能となる。これは XANAM 実験においては、X 線照射に伴う二次電子、光電子放出の検出に用いた。SPM コントローラは Nanonis 社 (現 SPECS) 製フルデジタルコントローラを導入しており、電気ノイズ・騒音の多い実験施設においても、安定に動作することができる。

上記の装置を用いて、目的で述べた 1) を達成する図4に示す測定方法 - フォーススペクトルの入射 X 線エネルギー依存性の測定 - を行った。フォーススペクトルは、探針 - 試料間の力依存性を、AFM 探針の周波数変化で記録する方法である。X 線によって力変化が誘起されれば、スペクトル形状も変化する。この測定によって、図2含まれない距離の情報を含めた X 線エネルギー依存性を議論できるようになる。NC-AFM 理論の発展により、周波数変化から力の大きさを知ることができるので、それを静電的相互作用、van der Waals 力、共有結合力の理論式を元にした解析により、成分分離が可能となる。これは、前記「研究開始当初の背景」で述べた以前の成果 (ウ) 相互作用の探針-表面距離依存性 (フォーススペクトル) のエネルギー毎の測定の発展形とも言え、本装置では qPlus sensor の導入によって精密なデータを取得できるようになり可能となった。

なお、周波数信号から力信号への変換は、

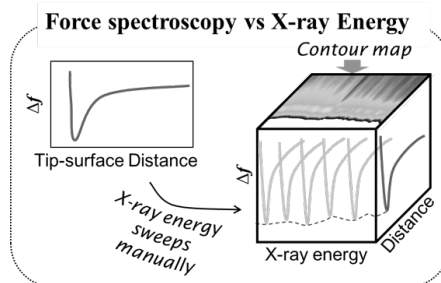


図4 フォースカーブのエネルギー依存性測定法。

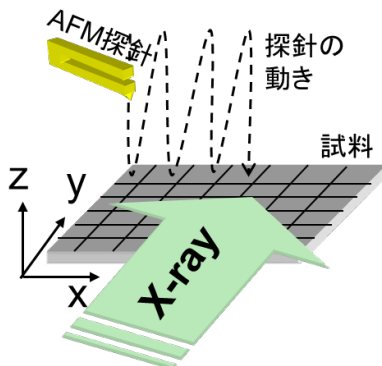


図5 XANAMの元素情報の二次元画像化法の概念図

NC-AFM研究で広く用いられている Sader 法 (Sader, J. E. and S. P. Jarvis, Appl. Phys. Lett., 84 (2004) 1801-1803.) を用いた。また、一連の計算には Wolfram 社製 Mathematica ソフトウェアで解析コードを作成し行った。

目的に2) に対して、内殻電子の共有結合軌道への遷移と電子準位の関係の有無を明らかにすることを目的に、HOMO-LUMOにX線以外の摂動を与える励起光、紫外線の照射をX線照射に重ねて行う測定を行った。これは実験セットアップの不備のため結果は十分でないが後述する。

なお、実験では上記2つの目的の追加として、定点観測を表面に2次元的に行うことによって、XANAMの本来の目的である元素イメージングへ発展させる方法の検討を行った。すなわち、図5に示すように、表面をグリッド状に区分けし、各グリッド上でフォーススペクトル測定を行い3次元的な情報を得る。この測定手段自体は、近年のNC-AFM研究分野では、兆候真空から液中の測定において、固体表面あるいは分子吸着表面に対して行うことで、NC-AFMで分子像が構成されるメカニズム解釈や、水和層の実験的観測など大きな成果を挙げている手法である。XANAMでは同様の測定技術を用いた3次元的情報のX線による変化のプロファイルを取得することで、元素情報を空間的にマッピングする、すなわち元素イメージングを試みたものである。

#### 4. 研究成果

Auを蒸着したシリコン基板表面に対して、Au L-3 吸収端付近のエネルギー掃印で測定した結果を図6(a)に示す。X線エネルギー(横軸)および探針-試料間距離(縦軸)に対する力信号を示している。探針は表面に近づくにつれ、引力(負値)および斥力(正値)を感じ、それが色分けで示されている。エネルギーによって、同じ距離でも引力あるいは斥力の強さが変わることがわかる。これを一つのフォーススペクトルに分離し、さらに、静電的相互作用と van der Waals 力を除いた結果が図6(b)である。ここから、図6(a)で吸収端付近に現れている引力 斥力 引力の変化は、図6(b)の共有結合でも同様に、

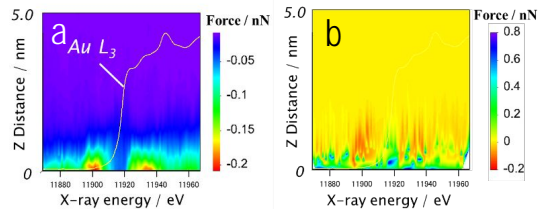


図6 X線エネルギー(横軸)および探針-試料間距離(縦軸)に対するXANAM力信号のX線エネルギー依存性。負側が引力領域の力を表す。a)測定データを力単位に変換後の変化の様子。b) a)より抽出した共有結合力の成分。

引力 斥力 引力となっていた。同様に抽出を行った静電的相互作用と van der Waals 力には X 線エネルギーに依存性する傾向はみられたものの、このような対応関係は見られなかった。これより、X線吸収端付近において、共有結合は、結合的 反結合的 結合的に変化が起きるとみることがわかり、HOMO および LUMO への内殻電子遷移の考えを軸とする XANAM の原理の一部を証明できたと結論した。

次に、内殻電子の共有結合軌道への遷移に関して検討を行った。先に述べたように、電子準位への内殻電子遷移-緩和過程は、ピコ秒オーダーであり、現状においてXANAMスペクトルが観測できる簡潔な説明はまだない。これについては次の実験で確認できると考えた。HOMO-LUMOの電子軌道に対して、内殻軌道よりも外殻軌道から電子を励起することも可能である。そこで、外殻軌道からの遷移により内殻電子からの遷移が阻害されれば、XANAMで観測された力の変化は観測されない、あるいは違った形でまた観測されるのではないかと予想した。この実験は一種のポンプ-プローブ実験が行えれば、そちらの方が適していると考えたが、今回は紫外線照射を連続的に行い、その際のフォーススペクトルの X 線エネルギー依存性の変化を測定した。しかしながら、この測定において、紫外線照射を探針側の配線にも行っていた

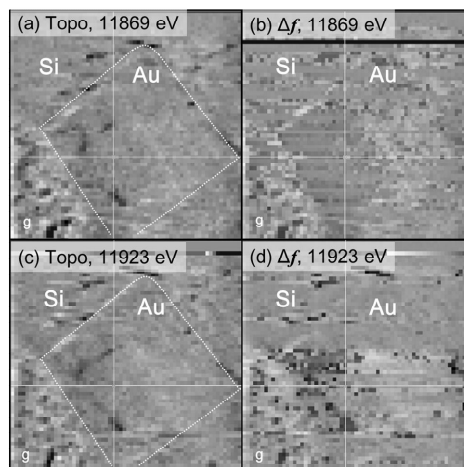


図7 図6の方法で取得した予備実験結果。(左)トポグラフ情報、(右)原子間力の情報。上段、下段では、2つのX線照射エネルギーの場合を示す。

ことが後に判明した。これにより計測値に、探針以外の信号が重畳した計測値となった。また紫外線照射による内部配線のダメージもあることがわかった。従って実験的にはまだセットアップの改良が必要であり、今後検討を重ねたい。

最後に、元素情報の2次元画像化法、元素イメージングについての検討について述べる。結論から言えば、未だプリミティブな域を出ないが、足がかりとなる結果を得た。電子線リソグラフィで作成した正方形のAu領域(膜厚20nm)を持つSi基板で測定した結果を図7に示す。試料面を64x64の格子区画に分け、各格子で行った定点測定結果から画像を復元している。左側は通常の形状像、右側はX線誘起の原子間力像である。やや不鮮明ではあるが、2種ではあるがX線エネルギーの違いで、Au領域内の原子間力像に生じた変化が記録できたと考えている。ただし、この方法は、探針先端が常に試料表面と衝突する危険性があり、実験的難易度は非常に高く、なかなか探針形状の変化の影響を除くのも大変であった。これを解決するためには、より正確かつ精密に探針-試料間距離を制御できれば良く、今後の改良が必要である。なお、X線エネルギー毎に取得した情報は膨大であり、この解析方法の改良も望まれる。未だ計測、解析の両面で課題が残るが、今後も継続して開発研究を行いたい。

(謝辞)

本研究を遂行するに当たり、北海道大学触媒化学研究センター 朝倉清高教授、高エネルギー加速器研究機構 野村昌治教授(現理事)、国際基督教大学 田旺帝教授、名古屋大学大学院工学研究科 関隆広教授、永野修作准教授、原光生助教、東京大学物性研究所 長谷川幸雄准教授、同新領域創成科学研究科 杉本宜昭准教授にご支援を賜りました。ここに感謝の意を表します。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

“Development of a novel surface elemental analysis methodology - X-ray aided noncontact atomic force microscopy (XANAM)”, S. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 88, 240-250, 2015. DOI: 10.1246/bcsj.20140286, (査読有)

“Force components in XANAM measurements for surface chemical analysis”, S. Suzuki, S. Mukai, Y. Koike, K. Kinoshita, K. Fujikawa, W.J. Chun, M. Nomura, and K. Asakura, Proceedings of 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15 (ALC'15), distributed by USB media, 2015. (査読無)

"Improvement of XANAM with a

qPlus sensor for enhancing chemical sensitivity on surface analysis”, S. Suzuki, S. Mukai, Y. Koike, K. Kinoshita, K. Fujikawa, W.J. Chun, M. Nomura, and K. Asakura, Proceedings of 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13 (ALC'13), distributed by USB media, 2013. (査読無)

[学会発表](計25件)

S. Suzuki, S. Mukai, W. J. Chun, M. Nomura, K. Asakura, ALC 2015, Matsue, Shimane, 10/25-30, 2015.

S. Suzuki, S. Mukai, W. J. Chun, M. Nomura, K. Asakura, NC-AFM2015, Cassis, France, 9/7-11, 2015.

S. Suzuki, The 4th Carbon Based Nano-Materials (CBNM4), Nagano, 3/16-18, 2015.

S. Suzuki, S. Mukai, W. J. Chun, M. Nomura, K. Asakura, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Matsue, Shimane, 11/2-6, 2014.

S. Suzuki, S. Mukai, Y. Koike, K. Kinoshita, K. Fujikawa, W. J. Chun, M. Nomura, K. Asakura, 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC'13), Hawaii, USA, 12/2-6, 2013.

S. Suzuki, S. Mukai, K. Fujikawa, W. J. Chun, M. Nomura, K. Asakura, ACSIN-12 and ICSPM21 (12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures in conjunction with 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy), Tsukuba, Japan, 11/4-8, 2013.

S. Suzuki, S. Mukai, K. Fujikawa, W. J. Chun, M. Nomura, K. Asakura, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto, Japan, 9/16-20, 2013.

S. Suzuki, S. Mukai, K. Fujikawa, W. J. Chun, M. Nomura, K. Asakura, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Sapporo, Japan, 8/4-9, 2013.

S. Suzuki, S. Mukai, K. Fujikawa, W. J. Chun, M. Nomura, K. Asakura, IVC-19/ICSS-15 AND ICN+T 2013, Paris, France., 9/9-13, 2013.

[その他]

ホームページ等

[http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/100000120\\_ja.html](http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/100000120_ja.html)

[https://www.researchgate.net/profile/Shushi\\_Suzuki](https://www.researchgate.net/profile/Shushi_Suzuki)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 秀士 (SUZUKI SHUSHI)  
名古屋大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：30322853

(2)研究分担者なし

(3)連携研究者なし