

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360016

研究課題名(和文) ナノ分析顕微鏡を用いた光電変換現象の原子分解能観察

研究課題名(英文) Instrumentation for Photoelectric Conversion Effect and Single Atom Clustering using Scanning Probe Microscopy

研究代表者

阿部 真之 (Abe, Masayuki)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：00362666

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光と物質との相互作用を原子レベルで調べるために、光入射型走査型プローブ顕微鏡を実現し、原子操作技術によってクラスタを作成することを目的とした。基板試料として用いる透明試料(Al₂O₃やLaAlO₃、SrTiO₃)の原子レベルでの平坦化に成功した。特にAl₂O₃(0001)表面では、ユニットセル内の原子を高分解能に画像化することに成功した。光入射用のAl₂O₃プリズムを用いた入射実験をできるように加熱可能なサンプルホルダを開発した。Al₂O₃(0001)表面でSi(111)表面上で、室温環境で原子操作を行い、AuやPb、Snなどの金属原子のクラスタを作成することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate the interaction between light and materials at the atomic level, this study aimed at achieving a scanning probe microscope that could measure interaction force due to light incident onto a surface, and at investigating atom manipulation process to fabricating nano-clusters at room temperature. We have succeeded in realize atomically flat surface of transparent samples of Al₂O₃ and LaAlO₃, SrTiO₃. These would be shaped to prisms as substrate for light incident experiments in atomic level. We have developed a prism sample holder capable of heating that is needed for realizing the atomically flat surface. On the Al₂O₃(0001) surface, we have succeeded in resolve atom in the unit cell. In the atom manipulation experiments, we performed nano-fabricating in which nano-clusters were made in the half unit cell of the Si(111) at room temperature environment. Au, Sn and Pb were used for creating clusters.

研究分野：走査型プローブ顕微鏡

キーワード：非接触原子間力顕微鏡 原子操作 金属酸化物 プリズム 光電変換

1. 研究開始当初の背景

光による電気エネルギーの生成プロセスは、光と物質の相互作用による表面・界面での電荷（電子）の生成の振る舞いである。このエネルギー変換の効率を決定する最小単位は、単一原子だけではなく、原子クラスタやナノワイヤ、材料内部に局在する原子が集合した構造に大きく依存していることが明らかにされつつある（これらの構造を本申請では“ナノ構造体”とする）。ナノ構造体における機能の特性を明らかにし、高効率の光電変換材料の開発、さらには、太陽電池やキャパシタ材料設計へと展開させるためには、ナノ～原子スケールまで立ち上がった構造と、その構造から予想される電荷の振る舞い（電子状態も含めて）を包括的に理解することが必要となる。例えば、太陽電池では反応場である表面に存在する配位不飽和原子（もしくはナノ構造体）の不規則構造が電荷を捕獲して光化学反応の量子収率を左右すると考えられている。一方、原子やナノ構造体の位置がどう変化しマクロな特性（電気エネルギーへの変換効率）にどのように反映しているのかを明らかにするための手法は確立されていなかった。

2. 研究の目的

光電変換材料において、光から電気エネルギーへ変換される過程を原子レベルで解明することを目的とする。具体的には、入射光によって発生した電荷を、原子分解能を有する非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)を用いて、高空間分解能で捉える。原子～ナノレベルで、ナノ構造体を構成する原子種、構造、電子状態、光の波長の違いによって、どのように光から電気へのエネルギー変換が行われるのかを明らかにする。そのための原子レベルで平坦な試料の実現と、装置の開発、光と反応させるクラスタを実現するための原子操作の手法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

1) プリズム表面の清浄化と原子分解能観察
本研究では、測定試料基板を原子レベルで平坦な表面清浄化されたサファイヤ（もしくはルチル TiO_2 やチタン酸ストロンチウム SrTiO_3 などの金属酸化物材料）のプリズム（1辺が 1cm 以下程度）とし、試料表面に光電変換材料を配置させるような実験系を考えた。本研究課題を実施するポイントは、単結晶プリズムの表面清浄化にあると考え、研究当初において、プリズムではなく短冊形の試料の表面清浄化を進めることとした。具体的には、サファイヤ Al_2O_3 試料の清浄表面化と NC-AFM による原子分解能観察を目指した。

2) 光導入型走査型プローブ顕微鏡の開発
本研究では、プリズム型の試料を用いて試料背面から光を入射させる実験系を行うこと

を考えた。プリズム背面からレーザー光を入射させ、クラスタ材料内部の電子を励起させる。全反射プリズムを使う理由は、探針先端（原子1個のレベル）で光による電子状態を捉えるために必要であると判断したためである。つまり、一般的な面内入射では、探針先端でない箇所と試料の別の位置との応答を見てしまう可能性があると考えている。このような実験構成でクラスタ構造と電子励起の状態を原子レベルで画像化する。具体的には、クラスタ構造の原子分解能測定には NC-AFM 測定を、ナノ構造体の電子状態の測定は走査型トンネル顕微鏡 (STM)、光によって励起された電荷の測定はケルビンプローブ力顕微鏡 (KPFM) を利用する。この実験を実施するのに必要な、) 単結晶プリズムの導電性処理、および光入射型 NC-AFM の導入、清浄表面プリズム上でのナノ構造体の実現と電荷測定、を行うことを目指している。このような装置は市販されていないため、新規に装置を開発することとした。

3) 原子操作によるエネルギー変換効率の解明と制御

ナノ構造は周辺の原子種や個数によって構造が変化することが予想される。例えば、2次元のナノ構造の場合、格子不整合によって試料表面の周期構造が変化することがこれまでの申請者らの実験によってわかっている。クラスタやワイヤには安定原子数（マジックナンバー）が存在する。そこで、いくつかのモデルとなる材料系において、原子操作によって多元素ナノ構造を組み立てる条件を見いだす。さらに原子操作の実験手法を用いて、単結晶プリズムとして使用する材料の表面にナノ構造を作成することを目指した。

4. 研究成果

1) 金属酸化物表面の原子分解能測定
プリズムとして用いる材料を検討し、まず、サファイヤ Al_2O_3 の表面清浄化に取り組んだ。 Al_2O_3 は化学的・熱的に安定でありプリズム試料としては最適であると思われるが、一方で試料表面の清浄化条件を見出す必要があった。再現性良く Al_2O_3 表面を作成するための具体的な表面処理として、空気中での処理と真空中での処理の2段階で処理を行う必要があることがわかった。まず、空気中では、単原子ステップが存在する表面を作るために、試料表面の研磨と焼成方法（温度および時間）の調整を行った。真空中では単原子ステップ表面を原子レベルで平坦化するためのアルゴンイオンスパッタとアニールの条件を探索した。その結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面の原子分解能測定に成功した。これまでいくつかのグループにおいて $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面の原子分解能測定が行われてきていたが、ほぼすべての高分解能観察が探針と試料の距離フィードバック制

御を行わない高さ一定モードでの測定であった。本研究では、表面原子構造の定量的な議論を行えるように距離フィードバックを行いながら測定する凹凸モードで画像化を行った。Al₂O₃(0001)表面の NC-AFM 測定ではユニットセル内部に存在する原子一つ一つを画像化することが困難であったが、それらを凹凸モードで画像化できることを世界で初めて示した(論文リスト1)。さらに、LaAlO₃(100)面の表面清浄化条件も見出し、世界で初めて原子分解能測定に成功した。

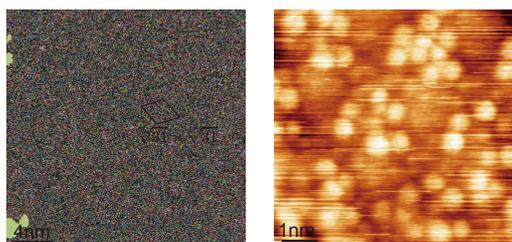


図1 Al₂O₃(0001)表面の NC-AFM 凹凸像

2) AFM 室温水平原子操作の探針依存性解明

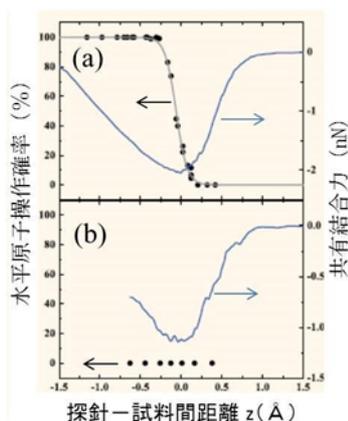


図2 (a)活性と(b)不活性探針の室温水平原子操作の確率と力の距離依存性

Si(111)-(7x7)最表面上に存在するの Si アダムを室温で水平原子操作することで、隣接する空孔方向に動かす操作条件について調べた。その結果、原子操作可能な場合とそうでない場合において、最大引力値に違いがあることがわかった。具体的には、図2(a)の最大共有結合力が大きい「活性な」Si 探針先端(1.7nN 以上)を用いた場合、共有結合力が最大となる探針-試料間位置を中心として0.5Å の範囲で原子操作を行える確率が0%から100%に変化することがわかった。一方、図2(b)のように、最大結合力が小さい「不活性な」探針を用いた場合(1.4nN 以下)では、原子操作ができないことがわかった(論文リスト10)。

3) AFM 化学結合力と STM トンネル電流の距離依存性の相関解明

トンネル電流の探針先端と試料表面の波動関数の重なりにより、トンネル電流は探針-試料間距離 z に指数関数的に依存する。距離依存性は $I \propto \exp(-\kappa_G z)$ で表される。同様に、探針-試料間にはたらく化学結合力 F も遠方では z に指数関数的に依存し、このときの距離依存性は $F \propto \exp(-\kappa_F z)$ である。これまでの理論研究では、エネルギーが非縮退 $I \propto F(\kappa_G = \kappa_F)$ と縮退 $I \propto F^2(\kappa_G = 2\kappa_F)$ の場合で I と F の関係が異なると予想されていた。そこで、結合力の弱い遠方で高精度な STM/AFM 同時測定を室温で達成して、図3に示すように Si(111)-(7x7)試料表面と Pt-Ir 被覆 Si 探針で、縮退($\kappa_G = 2\kappa_F$)条件となっている例を初めて明瞭に示した(論文リスト9)。

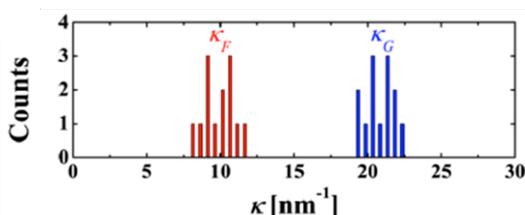


図3. トンネル電流と化学結合力の探針-試料間距離 z への指数関数依存の係数分布

4) 原子操作におけるクラスタ作成

Pb トライマーを構成する3個のPb原子と位置交換したSiアダトムの吸着位置とスイッチング機構の解明を、STM局所状態密度の実験と理論計算などで行なった。その結果、Pb トライマーを作製して、STMトンネル電子注入を行った場合、Pb₂Si₃クラスタが吸着位置を変えていることを、実験と理論計算の比較で明らかにした。また、2個のPb原子がSiアダトムと交換して吸着していることも明らかにした。Pb₂Si₃クラスタのスイッチは、室温で5個のバイナリー原子クラスタが位置交換することを発見した(論文リスト10)。

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12件)

1. Daiki Katsube, Yutaro Takase, Hayato Yamashita, Satoshi Abo, Fujio Wakaya, and Masayuki Abe: "A Preparation Method for Atomically Clean Sapphire Surfaces and High Resolution Topographic Method for Their Imaging by Non-contact Atomic Force Microscopy", Material Transactions accepted.
2. Shuji Kitora, Masayuki Abe, and Hiroshi

- Toki : “Electromagnetic Noise in Electric Circuits: Ringing and Resonance Phenomena in the Common Mode”, AIP advances Vol.4, 117119-1/-6 (2014).
3. Delia Fernández-Torre, Ayhan Yurtsever, Jo Onoda, Masayuki Abe, Seizo Morita, Yoshiaki Sugimoto, and Rubén Pérez: “Pt atoms adsorbed on TiO₂(110)-(1×1) studied with non-contact atomic force microscopy and first-principles simulations”, Physical Review B, Vol.91, 075401 (2015).
 4. Eiichi Inami, Ikutaro Hamada, Keiichi Ueda, Masayuki Abe, Seizo Morita, Yoshiaki Sugimoto: “Room- temperature concerted switch of a binary atom cluster”, Nature Communications, Vol.6, pp.6231-1/-7, (2015) doi:10.1038/ncomms7231 doi:10.1038/ncomms7231
 5. Stefan Kuhn, Markus Kittelmann, Yoshiaki Sugimoto, Masayuki Abe, Angelika Kühnle, and Philipp Rahe : “Identifying the absolute orientation of a low-symmetry surface in real space”, Physical Review B Vol.90, pp.195405-1/-12 (2014).
 6. Kohei Yamasue, Masayuki Abe, Yoshiaki Sugimoto, and Yasuo Cho: “Atomic-dipole-moment induced local surface potential on Si(111)-(7x7) surface studied by non-contact scanning nonlinear dielectric microscopy”, Applied Physics Letters, vol. 105, 121601-1/-3 (2014), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4896323>
 7. Masataka Suzuki, Kohei Yamasue, Masayuki Abe, Yoshiaki Sugimoto, and Yasuo Cho: “Atomic-resolution study of electric dipoles on a Si(100)-2×1 surface by non-contact scanning nonlinear dielectric microscopy”, Applied Physics Letters, vol.105, pp.101603-1/-3 (2014).
 8. Yoshiaki Sugimoto, Ayhan Yurtsever, Naoki Hirayama, Masayuki Abe, and Seizo Morita: “Mechanical gate control for atom-by-atom cluster assembly with scanning probe microscopy”, Nature Communications, DOI: 10.1038/ncomms5360, (2014).
 9. Y. Sugimoto, M. Ondráček, M. Abe, P. Pou, S. Morita, Ruben Pérez, F. Flores, P. Jelinek: “Quantum degeneracy in atomic point contacts revealed by chemical force and conductance”, Physical Review Letters, vol.111, pp.106803-1/-5 (2013).
 10. Y. Sugimoto, A. Yurtsever, M. Abe, S. Morita, M. Ondráček, P. Pou, R. Pérez, and P. Jelinek: “Role of tip chemical reactivity on atom manipulation process in dynamic force microscopy”, ACS Nano, vol.7, pp.7370-7376 (2013).
 11. A. Yurtsever, Y. Sugimoto, H. Tanaka, M. Abe, S. Morita, M. Ondráček, P. Pou, R. Pérez, and P. Jelinek: “Force mapping on hydrogen terminated Si(111)-(7x7) surface”, Physical Review B Vol. 87, pp.155403-1/-10 (2013).
 12. A. Sweetman, A. Stannard, Y. Sugimoto, M. Abe, S. Morita, and P. Moriarty: “Simultaneous noncontact AFM and STM of Ag:Si(111)-(√3x√3)R30° ”, Physical Review B Vol.87, pp.075310-1/-8 (2013).
- [学会発表] (計 55 件)
1. Y. Sugimoto, S. Yamazaki, E. Inami, A. Yurtsever, M. Abe, and S. Morita: “Switching Behaviors of Atom Clusters created by Inter-NanoSpace Atom Manipulation”, Symposium on Surface and Nano Science 2015 (SSNS 15), 2015/01/14-2015/01/18, Furano, Hokkaido, Japan
 2. Y. Sugimoto, A. Yurtsever, N. Hirayama, M. Abe, and S. Morita: “Inter-nanospace atom manipulation for cluster assembly”, 22th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2014/12/11-2014/12/13, Atagawa, Shizuoka, Japan
 3. S. Yamazaki, K. Maeda, Y. Sugimoto, M. Abe, P. Pou, L. Rodrigo, R. Perez, P. Mutombo, P. Jelinek, and S. Morita: “Interplay between Current and Force on Si₄ Atom Switch”, 22th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2014/12/11-2014/12/13, Atagawa, Shizuoka, Japan
 4. E. Inami, I. Hamada, K. Ueda, M. Abe, S. Morita, and Y. Sugimoto: “Room Temperature Chiral Switch of Nanocluster Created by Atom Manipulation”, The 7th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS7), 2014/11/03-2014/11/06, Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, Japan
 5. S. Yamazaki, K. Maeda, Y. Sugimoto, M. Abe, P. Pou, L. Rodrigo, R. Perez, P. Mutombo, P. Jelinek, and S. Morita: “Competing Force- and Current- Induced Atom Switching at Bi-stable All-Si Tetramer”, The 7th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS7), 2014/11/03-2014/11/06, Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, Japan
 6. Y. Sugimoto, A. Yurtsever, N. Hirayama, M. Abe, and S. Morita: “Atom-by-atom clustering by scanning probe microscopy”, The 7th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS7), 2014/11/03- 2014/11/06, Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, Japan

7. S. Yamazaki, K. Maeda, Y. Sugimoto, M. Abe, P. Pou, L. Rodrigo, R. Perez, P. Mutombo, P. Jelinek, and S. Morita, Mechanical Atom Switching of Bistable Si₄ Cluster, 17th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (nc-AFM2014), 2014/08/04- 2014/08/08, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, Japan

[図書] (計 3 件)

1. Y. Sugimoto, M. Abe, and S. Morita: Imaging and Manipulation of Adsorbates Using Dynamic Force Microscopy, Advances in Atom and Single Molecule Machines (Eds. P. Moriarty and S. Gauthier), Chapter 3 “Atom Manipulation using atomic force microscopy at room temperature”, pp. 49-62, Springer, ISBN-10: 3319174002, ISBN-13: 978-3319174006 (2015).
2. Masayuki. Abe, Yoshiaki Sugimoto and Seizo Morita, Noncontact Atomic Force Microscopy vol.3 (Eds. S. Morita, F.J. Giessibl, E. Meyer and R. Wiesendanger) , Chap.4 “Manipulation and Spectroscopy Using AFM/STM at Room Temperature”, Springer ISBN-10: 3319155873, ISBN-13: 978-3319155876 (2015).
3. 阿部真之, “LabVIEW FPGA ではじめる計測・制御”, 320 ページ, オーム社, ISBN-10: 4274503968, ISBN-13: 978-4274503962 (2012) .

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

1. 阿部真之、杉本宜昭、森田清三：“非接触原子間力顕微鏡と室温原子操作”，精密工学会誌，vol.79, No.3, pp.200-204 (2013).

6. 研究組織

(1)研究代表者

阿部 真之 (ABE, Masayuki)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：00362666