

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286007

研究課題名(和文) 原子間力顕微鏡を用いた表面原子振動測定技術の開発と局所表面物性状態の解明

研究課題名(英文) Investigation of surface phonon and local surface properties at atomic scale with atomic force microscopy

研究代表者

内藤 賀公(Naitoh, Yoshitaka)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90362665

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、原子間力顕微鏡法(AFM)を応用して新たに表面原子の振動状態や電荷分布を高感度に測定する技術を開発し、表面上の局所的な物性状態(結合弾性状態、電荷秩序分布)を明らかにすることである。

本研究ではまず、原子の振動状態を高感度にサブ原子スケールで捉えるために、探針-試料表面間に働く相互作用力を3次元ベクトルで空間的な分布を取得できる技術を世界で初めて確立した。この研究成果は国際的に著名な学術誌(Nature Physics)に掲載された。

また、固体表面電荷分布やその変化を捉えるための新しい電荷計測技術を開発し、表面弾性状態と表面電荷分布を同時測定することを可能とした。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate surface elastic and electronic properties on nanoscale, I invented new physical property detection techniques using atomic force microscopy (AFM) and kelvin probe force microscopy (KPFM). Here I propose a three force component detection method on sub-atomic scale and apply it to Ge(001)-c(4×2) surface using a bimodal AFM. I expressed them as a three-dimensional force vector distribution for the first time. The technique and result are highly evaluated and published in Nature Physics. In addition, I developed 3w-KPFM method to probe electronic distribution on a surface and its changes. I realized simultaneous observation of surface elasticity and surface electronic distribution on a surface at the atomic scale.

研究分野：表面ナノ物性

キーワード：原子間力顕微鏡 表面物性 ナノコンタクト フォノン

1. 研究開始当初の背景

固体表面に形成される原子欠陥や吸着原子付近では、表面フォノンや電子状態が擾乱を受けるため、そこでの局所的な表面物性(結合状態や電荷秩序)が影響を受け、その物理化学的性質を変化させるため非常に興味深い。工学的にも、ナノ低次元構造を利用した機能性デバイス上で止む無く形成される欠陥や不純物の存在がそのデバイス特性に大きな影響を与えており、その特性変化の理解と制御が重要な課題となってきた。

こうした中で、表面原子や分子の結合状態はその振動状態の観測(ラマン散乱分光や電子エネルギー損失分光等)によって議論されている。しかし、これらの観測法は表面上で平均化された振動エネルギー状態を観ており、局所的に変化する結合状態の違いは分からない。一方、非弾性トンネル分光は表面局所物性の観測に有用であるが、振動モードの向きや振幅の大きさはわからない。従って、原子スケールの実空間で局所的な振動状態(結合状態)を詳細に計測する技術は未開拓であった。

2. 研究の目的

(1) 固体表面の物性(原子結合状態や電荷分布など)の空間的な変化を原子スケールで観測することは、固体表面の結晶構造や物理化学的性質を解明する上で極めて重要である。本研究では、原子間力顕微鏡法(AFM)を応用して新たに表面原子の振動状態を計測する技術を開発し、原子振動状態のエネルギー、振動方向、振動振幅を観測することで固体表面原子の結合弾性状態を原子スケールで明らかにする。

(2) 固体表面の電荷分布を原子スケールで高感度に観測するため、ケルビンプローブ顕微鏡法を改良し新たな表面電荷状態取得技術も確立する。表面欠陥や不純物周りの局所的な表面物性状態の変化を原子スケールでとらえ、表面構造、表面に誘起される歪場、弾性結合状態、電荷分布の相関関係を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 原子間力顕微鏡(AFM)の高感度化
AFMは、カンチレバーと呼ばれるその先端に鋭い探針のついた片持ち梁を試料表面に近づけ、探針と試料間に働く相互作用力を検出することで表面の構造を原子スケールで画像化できる計測技術である。

微弱な表面原子振動状態を高感度に観測するためには原子間力顕微鏡による相互作用力の検出感度をさらに向上させる必要がある。そこでまず、機械的ノイズの除去のため既存のAFMユニットの重量化とばね釣り除振の改善と光検出装置の剛性化を行う。また、現有の変位検出計を改良し低ノイズ化を図る。

(2) 多周波数モード原子間力顕微鏡法(MF-AFM)の開発

本研究では、AFM力センサーであるカンチレバーのたわみモードとねじれモードでカンチレバーを同時に振動させることを試みる。この手法によって、探針-試料間に働く近距離相互作用力の表面垂直成分と水平成分の同時取得できる新しい手法を開発する。この手法により従来成し得なかった探針-試料間近距離相互作用力を空間的にベクトル量として検出することが可能となる。

(3) 表面原子振動モードの検出法の確立

試料には、原子振動状態の観測が期待されるGe(001)非対称ダイマー原子を用いる。Ge(001)非対称ダイマー構造は異方性が強く、種々の振動モードを持つ。中でも非対称ダイマーのバックリング角度を変化させ得る振動モード(ロッキングモード)の振動振幅が大きいとされている。原子振動の励起方法として、バイアス電圧印加による振動励起を試みる。

(4) ヘテロダイン周波数変調静電気力分光法の開発と表面電荷分布の観測

表面の電荷分布を高感度に観測するため、ヘテロダイン振幅変調静電気力分光法(hAM-EFM)を改良し、表面電荷分布測定の見込めるヘテロダイン周波数変調静電気力分光法(hFM-EFM)を開発する。この手法と多周波数モード計測を利用して探針・試料間の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)を三次元的に測定し、数値計算により、静電気力の空間分布、さらにはクーロンポテンシャルの空間分布を原子スケールで導出できるようにする。

4. 研究成果

(1) 原子間力顕微鏡装置の改良

原子間力顕微鏡(AFM)により計測される探針-試料間相互作用力の検出感度を向上させるため、まず、カンチレバー励振の信号ノイズの低減化を行った。具体的には、カンチレバーフォルダーを固定する部位の剛性を向上させるため、新規にこの固定部位の設計をなおし製作した。さらにAFMユニットを改良し現有の光干渉を用いた力センサーの変位検出法から光てこ法の検出方式に変更した。これらの改良によって、検出される力のノイズ密度を60-80fm/√Hzから10-20fm/√Hzに向上させることに成功した。これによって、より高感度なAFM観察が可能となった。

(2) 多周波数モードAFMによる原子スケール表面弾性計測技術の開発

MF-AFM法の開発においては、高周波帯域を持ち複数の信号を計測できる高速ロッキイ

ンアンプを用いることでカンチレバー振動の2次のたわみモードとねじれモードの両モードで励振する技術を確立した。この手法によって、探針 - 試料間に働く近距離相互作用力の表面垂直成分： F_z （2次たわみモードから取得）と水平成分： F_x または F_y （ねじれモードから取得）の同時取得できるようになった。また、それぞれの励振モードの振動振幅を最適化（それぞれ200～300pm, 40pm）することで、表面原子と探針試料間に働く相互作用力(弾性状態)を3つの力成分(F_x , F_y , F_z)を取得することで原子スケールでベクトル場表示できるようになった。

(3)Ge(001)表面上で働く力の3次元ベクトル場表示

AFM で計測される探針 - 試料間相互作用力を表面垂直成分と水平成分を同時取得できる手法、2周波数モード AFM 法を開発した。この手法をゲルマニウム表面 (Ge(001)) に適用することで固体表面の探針 - 試料間相互作用力を3次元ベクトルで空間的にどのように分布しているかを世界で初めて計測することに成功した(図1)。特に表面水平方向の弾性相互作用力をサブ原子スケールで計測できたことは、個々の原子の化学反応の指向性、2物体間の原子スケール摩擦現象、ナノマシン創製などのために非常に重要な固体表面物性情報を明らかにした。計測技術としても学術的に有用な提案であり、多大な評価を受けている。本成果は著名な科学誌 *nature physics* 誌に掲載された。

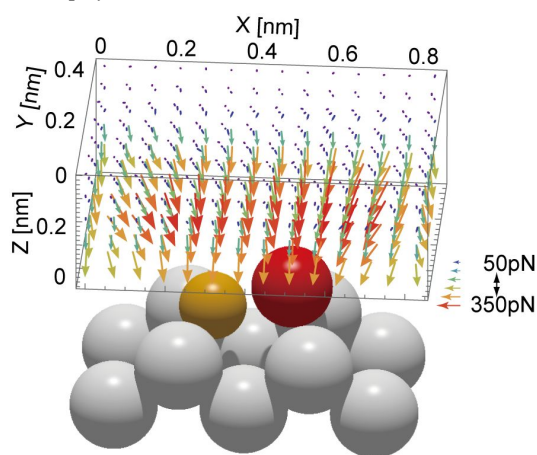


図1: Ge(001)表面上の3次元力ベクトル分布
 全てのベクトルは最近接の表面原子(赤玉と橙玉)の方向を向き、探針と表面原子間で引力相互作用が働いていることがわかる。

(4)探針との相互作用による表面原子変位の方向依存性の観測に成功

2周波数モード AFM を用いることで、探針からの相互作用力ポテンシャルの下で表面原子 (Ge(001)ダイマー原子) が方向依存性を持ってサブ原子スケール(5-60 pm)で変位することを世界で初めて観測することに成功した。この現象は表面原子が動きやすさに方向

依存性があることを示しており、表面原子の振動方向(振動モード)と深く関わっていることを見出した。

(5)新しい周波数変調静電気力分光法の開発と表面電荷分布の計測技術の開発

申請者は、表面の局所電位や電荷分布を高感度(エネルギー分解能が数 meV)に捕らえることの出来る新しいケルビンプローブ力顕微鏡 (KPFM) の開発に成功した。また3倍振動を用いた静電気力分光法(EFM)を考案した。原子スケールの電荷秩序を持つ二酸化チタン(TiO₂(110))表面上の電気双極子(ダイポール)の状態を原子スケールで捉えることに成功し、電荷移動現象の観測を行った。これらの表面電荷測定技術と2周波数モード AFM 計測を利用して探針 - 試料間の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、静電気力の空間分布、さらにはクーロンポテンシャルの空間分布を原子スケールで導出できる技術を開発した。

(6)高周波パルスや電荷注入による原子振動励起の試み

試料表面間に電圧印加することで原子振動励起し、その状態を新たに開発した AFM 技術を用いて観測しようとしてきた。しかし、その原子振動状態が想像以上に微弱な振動であることが判明した。探針試料間への単純な電圧印加で状態を捉えることが困難であるため、振動励起方法の見直しを行った。走査型トンネル顕微鏡(STM)状況下での電荷注入により Ge(001)ダイマー原子のロッキングモード振動が励起されることもわかっているため、その場合、AFM 探針による電荷注入励起を試みている。また、Ge(001)表面原子の振動励起状態だけでなく、異方性を持つ分子を基板表面に担持させた状態での分子の振動状態の励起を試みている。以上の手法により、原子スケールの振動励起状態の実空間観測を行っている。

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6件)

Yoshitaka Naitoh, Robert Turanský, Ján Brndiar, Yan Jun Li, Ivan Štich and Yasuhiro Sugawara, Sub-atomic-scale tip-surface force vector mapping above a Ge(001) dimer using bimodal atomic force microscopy. Refereed, *Nature Physics*, 2017, Doi:10.1038/nphys4083

Huanfei Wen, Yanjun Li, Eiji Arima, Yoshitaka Naitoh, Yasuhiro Sugawara, Rui Xu, Zhihai Cheng, Investigation of tunneling current and local contact potential difference on the

TiO₂(110) surface by AFM/KPFM at 78 K. refereed, Nanotechnology Vol. 28, 105704 (6pp), 2017.
Doi:10.1088/1361-6528/aa5aef

- ③ Lili Kou, Yanjun Li, Takeshi Kamijo, Yoshitaka Naitoh, Yasuhiro Sugawara, Investigation of the surface potential of TiO₂(110) by frequency-modulation Kelvin probe force microscopy. Refereed, Nanotechnology Vol. 27, 505704 (7pp), 2016.
Doi:10.1088/0957-4484/27/50/505704

Eiji Arima, Huanfei Wen, Yoshitaka Naitoh, Yanjun Li, and Yasuhiro Sugawara, Development of low temperature atomic force microscopy with an optical beam deflection system capable of simultaneously detecting the lateral and vertical forces. Rev. Sci. Instr. Vol.87, 097113 (6pp), 2016.
Doi:10.1063/1.4962865

[学会発表](計19件)

内藤賀公、李艶君、菅原康弘、多周波数モード原子間力顕微鏡による探針試料間弾性力ベクトルの3次元マッピング、トライボロジー会議、2016/10/12-14、朱鷺メッセ/新潟

Yoshitaka Naitoh, Yan Jun Li, Yasuhiro Sugawara, Tip-surface potential derived from three force components using multi-frequency AFM, International conference on NC-AFM 2016 2016/7/25-29, Nottingham/UK.

- ③ Yoshitaka Naitoh, Yan Jun Li, Yasuhiro Sugawara, Spatial Elastic Property of Ge(001) Surface at Sub-Atomic Scale with Multi-Frequency Atomic Force Microscopy. Emerging Technologies 2016: Communications, Microsystems, Optoelectronics, Sensors. 2016/5/26-27, Montreal/Canada.

内藤賀公、李艶君、菅原康弘、多周波数モード原子間力顕微鏡による Ge(001)表面のサブ原子スケール弾性状態の研究、物理学会第71回年次大会、2016/3/19-22、東北学院大学/仙台市

- ⑤ Y. Naitoh, Y. J. Li, Y. Sugawara, 3D Force Vector Detection above Ge(001)-c(4x2) Surface at Atomic Scale with Multi-Frequency Atomic Force Microscopy. Kyoto Workshop on Recent Progress in Advanced Scanning Probe Techniques, 2016/3/10, Kyoto Univ. Kyoto.

Y. Naitoh, Y. J. Li, Y. Sugawara, Force vector mapping of tip-surface interaction visualized by multi-frequency AFM. International conference on NC-AFM 2015, 2015/7/7-11,

Cassis/France

内藤賀公、李艶君、菅原康弘、多周波数原子間力顕微鏡法による探針試料間相互作用のベクトル場解析、物理学会第70回年次大会、2015/3/21-24、早稲田大学/東京

内藤賀公、原子間力顕微鏡を用いた固体表面の原子スケール弾性状態の測定、応用物理学会関西支部第一回講演会、2014/6/26、京都大学/京都市

[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

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

(2) 研究協力者

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

Ivan Štich

Slovakia Academy of Science • Professor