

## 個々の原子の観察・識別・操作による室温での 多元素ナノ構造体組み立てに関する研究

Creation and Evaluation of Complex Nanostructures Comprising  
Multi-Atom Species at Room Temperature by Atom-by-Atom  
Imaging, Chemical Identification and Manipulation

森田 清三 (MORITA SEIZO)

大阪大学・産業科学研究所・特任教授



### 研究の概要

多元素ナノ構造体の室温組立と評価により「**多元素ナノ構造体の室温物性**」と言う**新学問領域**を開拓する。具体的には、原子間力顕微鏡 (AFM) と走査型トンネル顕微鏡 (STM) を複合化した AFM/STM を用いて、原子分解能の多角的物性評価を実験的・理論的に行う研究と、原子操作で多元素ナノ構造体の室温組立を行う研究により、「**多元素ナノ構造体の室温物性**」の研究を行う。

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノプローブ、原子操作組立

### 1. 研究開始当初の背景

我々は、非破壊に原子像を画像化できる非接触領域から**疑似接触領域**に精密に近づけると、単原子を制御して動かせることを発見して、力学的垂直原子操作、水平原子操作だけでなく、新発見の「**交換型**」**水平原子操作**と**交換型単原子ペン**を用いた「**交換型**」**垂直原子操作**の、**全てのモードで、世界で最初に AFM 原子操作実験に成功し**、基板表面に埋め込んだ異種原子で描いた**原子埋め込み文字**“Sn”や“Si”の室温作成にも成功した。

### 2. 研究の目的

多元素ナノ構造体の室温組立と評価により「**多元素ナノ構造体の室温物性**」と言う**新学問領域**を開拓する。具体的には、原子間力顕微鏡 (AFM) と走査型トンネル顕微鏡 (STM) を複合化した AFM/STM で、(異種原子) 交換型「水平」原子操作や (異種原子) 交換型「垂直」原子操作により、「多元素」からなる「埋め込んだ」原子クラスターや原子ワイヤのような多元素ナノ構造体を「室温」で構築する。

### 3. 研究の方法

原子操作で組み立てた「多元素」からなる「埋め込んだ」原子クラスターや原子ワイヤのような多元素ナノ構造体の「評価」に関しては、熱揺らぎの有る室温で、AFM と STM を複合化した AFM/STM を用いて AFM 機能で「力学的物性」を STM 機能で「電子的物性」を、原子分解能で同時測定する手法を確立して、原子分解能の多角的物性評価を実験的・理論的に行う。

### 4. これまでの成果

本研究の研究目的実現のために、二種類の研究を推進してきた。一つ目の研究は、(1) 原子間力顕微鏡 (AFM) と走査型トンネル顕微鏡 (STM) を複合化した AFM/STM を用いて AFM 機能で「力学的物性」を STM 機能で「電子的物性」を、原子分解能で同時測定する手法を確立して、原子分解能の多角的物性評価を実験的・理論的に行う研究である。AFM 機能の研究としては、様々な試料でフォース・カーブやフォース・マッピングの原子分解能測定やケルビン力顕微鏡法 (KPFM) による接触電位差 (CPD) の原子分解能測定を行った。例えば、水素で部分的に終端した Si (111)-(7×7) 表面や TiO<sub>2</sub>(110) 表面の原子分解能フォース・カーブ測定、CaF<sub>2</sub>/Si (111) 表面や TiO<sub>2</sub>(110) 担持 Au クラスターの原子分解能接触電位差測定である。また、AFM/STM 測定としては、複雑な画像機構で有名な Ag:Si (111)-(√3×√3)R30° の同時原子分解能像測定、Si (111)7x7 の同時原子分解能像の探針-試料間距離依存性測定、Ge (111)-c (2x8) や Si (111)7x7 の局所電子状態密度 (LDOS) 測定、周波数シフトとトンネル電流の三次元空間とトンネル電圧の四次元の同時マッピング、探針先端単原子と試料表面単原子との単一の共有結合によるダングリング・ボンド (未結合手) 準位の結合軌道と未結合軌道への分離に伴うギャップ・オープニングの検出などの成果を得た。

二つ目の研究は、(2) 原子操作に関する研

究である。本研究では、CeO<sub>2</sub>(111)表面に吸着した水分子の AFM 分子操作、水酸化した TiO<sub>2</sub>(110)表面に吸着した K<sup>+</sup>イオンの原子操作や KCl(100)表面の原子レベル欠陥の水平原子操作などを行った。また、CeO<sub>2</sub>(111)表面に吸着した水分子は 10 K でも等価な三つの吸着サイトにホッピングしながら揺らいでいることが判明した。

予定以上の成果としては、「基板の上に載せた原子」の場合、室温では熱エネルギーにより吸着熱原子が動き回るので水平原子操作は困難で、熱的に不安定なナノ構造体作成も無理との既成概念があったが、本研究では、その既成概念を打破することに成功した。我々は、①吸着熱原子をバリア(熱拡散障壁)でナノ空間に閉じ込めることと、②バリアを AFM/STM の探針で開閉することを着想して、表面二次元ナノ空間候補として Si(111)7x7 ハーフユニットセルに着目した。つぎに、Si(111)7x7 ダイマー列が作る 7x7HUC のバリア(熱拡散障壁)を探針で開閉する試みとして、AFM 探針をダイマー列の上から近づけた。その結果、熱拡散障壁が下がり、HUC に閉じ込められた動き回る吸着熱原子が隣の HUC に移動することを見出した。この手法は、個々の原子に直接的に作用して動かす従来の原子操作とは完全に異なる方法で、探針で熱拡散障壁を下げて、7x7HUC の二次元ナノ空間に閉じ込められた動き回る単原子に隣のナノ空間に移動する扉を開く「閉鎖ナノ空間の Atom Gating (原子開閉)」と呼ぶ新現象・新手法である。また、この原子開閉の新手法は、Sn 原子だけでなく、Si、Pb、Ag や Au などの多様な吸着熱原子に適用可能であることを確認した(論文準備中)。この手法の応用例として、金の吸着熱原子を原子開閉で原子数を順番に増やして、金単原子(Au<sub>1</sub>)から十二個の金クラスタ(Au<sub>12</sub>)まで作成した。Au<sub>1</sub>から Au<sub>3</sub>では吸着金原子が動き回った。Au<sub>5</sub>や Au<sub>6</sub>は、画像取得時間程度は安定だが数分で吸着構造が変化した。Au<sub>4</sub>や Au<sub>7</sub>~Au<sub>12</sub>は安定で数時間程度では吸着構造は変わらなかった(論文準備中)。また、Si(111)7x7 基板への Si 原子の室温蒸着で HUC の境界に Si テトラマー(Si<sub>4</sub>)が出来るが、STM Empty States 像では四つの輝点からなる正方形に見えるが Filled States 像では十字に見える原因が長年の謎であった。我々は、AFM/STM 同時測定画像の距離依存性を測定した。その結果、遠方では STM 像で十字が見えていても、AFM 像が現れる近距離では、AFM 像も STM 像も正方形になることを発見した。さらに、STM 像のバイアス電圧依存性を精密測定し、「熱励起によるスイッチング揺らぎ」、「AFM 共有結合引力による上向きスイッチング」や「STM 電子注入による下向きスイッチング」などの多様な競合するスイッチングの競争現象を発見した(論文準備中)。

## 5. 今後の計画

「閉鎖ナノ空間の Atom Gating (原子開閉)」の研究、具体的には、(1) Si(111)7x7HUC に閉じ込めることが可能な原子に関して、閉じ込めの上限とその原因の研究、(2) 作製した原子クラスタの室温で安定なマジック・ナンバーとその原因探索、(3) Si<sub>4</sub>のような室温で多様なスイッチング現象を起こす新規な原子クラスタ探索、(4) HUC の二次元ナノ空間に閉じ込めることが可能な Sn、Si、Pb、Ag や Au 以外の原子の探索を行い、ナノ空間の閉じ込め機構を解明、(5) HUC の二次元ナノ空間の閉じ込め容量を制御する可能性を探索するなどの研究を行う。

## 6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- (1) A. Sweetman, A. Stannard, Y. Sugimoto, M. Abe, S. Morita and P. Moriarty, "Simultaneous noncontact AFM and STM of Ag:Si(111)-(√3×√3)R30°", Physical Review B, Vol. 87, 075310 (8pp), 2013.
- (2) S. Torbrügge, O. Custance, S. Morita and M. Reichling, "Manipulation of individual water molecules on CeO<sub>2</sub>(111)", Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 24, 084010 (10pp), 2012.
- (3) Y. Sugimoto, K. Ueda, M. Abe and S. Morita, "Three-dimensional scanning force/tunneling spectroscopy at room temperature", Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 24, 084008 (7pp), 2012.
- (4) K. Morita, Y. Sugimoto, M. Abe and S. Morita, "Simultaneous scanning force/tunneling microscopy using a quartz cantilever with a tungsten tip", Applied Physics Express, Vol. 4, 115201 (3pp), 2011.
- (5) A. Yurtsever, Y. Sugimoto, M. Abe, K. Matsunaga, I. Tanaka and S. Morita, "Alkali-metal adsorption and manipulation on hydroxylated TiO<sub>2</sub>(110) surface using atomic force microscopy", Physical Review B, Vol. 84, 085413 (7pp), 2011.
- (6) Y. Sugimoto, I. Yi, K. Morita, M. Abe and S. Morita, "Simultaneous force and current mapping of the Si(111)-(7x7) surface by dynamic force microscopy", Applied Physics Letters, Vol. 96, 263114 (3pp), 2010.

その他の発表論文 13 件

受賞等

- (1) The 2010 IUVESTA Prize for Technology, August 23, 2010
- (2) 平成 23 年春の紫綬褒章, 平成 23 年 6 月 15 日(水) 受章発表
- (3) NC-AFM Honorary Award, July 2, 2012  
ホームページ等

<http://www.afm.eei.eng.osaka-u.ac.jp/jp/>