

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：63903

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23640

研究課題名（和文）金属表面水素の高分解能計測を可能とする新規顕微分光法の開発

研究課題名（英文）Development of new microscopy enabling the high-resolution observation of hydrogen on metal surfaces

研究代表者

櫻井 敦教（Sakurai, Atsunori）

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：90769770

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：表面反応メカニズムの詳細を理解するには、物質表面に吸着した分子の局所構造を直接観測できることが理想的であるが、従来の遠視野による観測では、空間分解能が光の波長程度に制限されてしまう。そこで本研究では、金属表面に吸着した水素原子をモデル系として、近接場光を利用した高感度かつ高空間分解能な新規顕微分光法の開発を目的として研究を行った。その結果、近接場分光の光学系の構築に成功し、探針直下の信号を捉えることにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で行った測定手法の開発は、吸着分子のミクロな局所構造を観測し、それがマクロな反応性とどのように関わっているのかを理解するための基礎的な観測手段を与えるものとなりうる。表面反応メカニズムの詳細を理解できるようになれば、物質表面のミクロな構造を制御することで、反応の選択制や活性を高める新しいタイプの触媒の設計指針を与えることにもつながると期待される。

研究成果の概要（英文）：In order to understand the detailed mechanism of surface reactions, it is desirable to directly observe the local structure of adsorbed molecules on material surfaces. However, the conventional spectroscopy has the limitation on spatial resolution nearly wavelength of light owing to the diffraction limit. In this research, we tried to develop a new microspectroscopy system with high spatial resolution and high sensitivity by using near-field effect with setting adsorbed hydrogen atoms on metal surfaces as a model system. We succeeded in developing the optical setup and detecting the signal just under the metal tip.

研究分野：化学物理

キーワード：顕微分光 近接場光 表面水素

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

金属表面の水素は、触媒反応、電極反応、水素吸蔵など、多くの現象において重要な役割を果たしており、その反応機構の詳細を理解するには、吸着水素の局所構造を直接観測できることが理想的である。赤外分光を利用すれば、周囲の環境に応じて変化する水素の共鳴振動数を鋭敏に捉えられるため、吸着水素の状態に関する情報が得られるが、従来の遠視野 (far-field) による観測では空間分解能が光の波長程度に制限され、局所構造を直接捉えることは困難だった。

金属先端に生じる近接場 (near-field) を利用すれば、この限界を打ち破り、非常に高い空間分解能の顕微分光法を実現することができると期待される。さらに非線形光学効果を利用することで、光強度がより局在した領域の信号を捉えることができると考えられる。

2. 研究の目的

金属表面に吸着した水素の局所構造情報を直接捉えられるようにするため、近接場光と非線形光学効果を組み合わせた顕微分光法を開発する。

3. 研究の方法

(1) 電気化学エッチングを用いて金の細線を鋭利な先端形状をもつ探針に加工する。作製した探針の先端を、Ar スパッタリングを用いてより鋭利に整形する。整形後の針先の形状は走査電子顕微鏡 (SEM) で確認する。

(2) 金属基板表面の原子分解能レベルの構造観察を行うため、液体ヘリウム温度、超高真空下で動作する極低温超高真空走査トンネル顕微鏡 (STM) の立ち上げを行う。

(3) 水素を吸着させる金属表面を準備するため、金属基板表面を Ar スパッタリングとアニーリングを繰り返してクリーニングし、原子レベルで平坦な平面を準備する。準備した金属基板の表面は STM を用いてその形状を観測する。

(4) 超高真空チャンバー内に金属基板を設置し、外部からレーザー光を入射させ、試料にレンズで集光し励起光とする。試料から放出される信号光は捕集レンズで平行光にされた後、チャンバーの外側にあるレンズで光ファイバーに集光され、ファイバーとつながっている分光器で波長分解し検出する。

(5) 探針から試料へ流れるトンネル電流に起因する発光は STM 発光と呼ばれ、探針直下の極微領域から発生する光信号である。近接場によって生じる非線形光学信号を検出するには、STM 発光を高感度に検出できる光学系を構築することが必須である。そこで、本研究では STM 発光の検出感度を向上させることで、非線形光学信号の検出に挑む。

4. 研究成果

(1) 自作の電気化学エッチング装置 (図 1(a)) を使用して、鋭利な先端形状をもつ金の探針を作製することに成功した (図 1(b))。さらに部屋の温度変化や防振対策、pH の変化や金細線の切断方法など、種々の改善によって再現性が高いエッチングが可能になった。現在、電気化学エッチングのみで、先端直径が 50 nm 以下の探針を安定的に作製できる状況にある。さらに Ar スパッタリングを施した後の探針先端の直径は 20 nm を切るようになり、非常に鋭利な先端形状をもつ探針を再現性良く作製できる状況が実現している。



図 1(a) 自作の電気化学エッチング装置 (b) 作成した金の探針の SEM 画像

(2) 極低温超高真空 STM の立ち上げを一から行った。液体ヘリウムを装置に導入することで、5 K の極低温下で STM 観測を行うことに成功した。さらに装置全体のベーキングを行うことで真空度を向上させ、 10^{-8} Pa の超高真空を実現した。

(3) Au(111) 基板に対して Ar スパッタリングとアニーリングを繰り返した後、基板の STM 像を取ると、金の清浄表面に特有のヘリングボーン構造が観察された。このことから、原子レベルで平坦な金の清浄表面を準備することができた。

(4) 研究の方法(4)に記した光学系を構築し、試料からの信号光を検出することに成功した。その際、集光・捕集に使用していた球面レンズでは収差の影響が大きく、①励起光を十分小さい範囲に集光させることができない、②発生した信号光を無駄なく捕集することができない、という問題があった(図2(a))。そこで収差を限りなく小さくした非球面レンズを設計し、装置に組み込むことで、集光・捕集効率を著しく向上させ(図2(b))、信号強度を20倍以上向上させることに成功した。

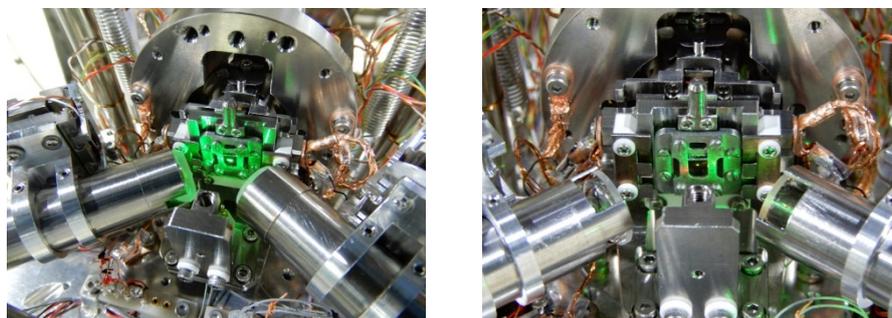


図2 (a)球面レンズを使用している集光・捕集光学系 (b)非球面レンズ導入後の光学系

(5) 上記の非球面レンズの導入によって、信号の検出感度が向上したため、探針直下から発生するSTM発光の信号を検出することにも成功した。現在、探針を近づけない遠視野での非線形光学信号の検出を達成しており、探針を近接させた状況で生じる近接場由来の非線形信号の検出に現在取り組んでいる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 櫻井敦教
2. 発表標題 超高速分光で切り開く固体中プロトン伝導メカニズムの理解
3. 学会等名 日本分光学会年次講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 櫻井敦教
2. 発表標題 超高速分光で明らかにする固体酸化物中プロトン伝導メカニズム
3. 学会等名 第4回固体化学フォーラム研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 櫻井敦教
2. 発表標題 超高速分光で明らかにする固体中プロトン伝導メカニズム
3. 学会等名 第15回固体イオニクスセミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 櫻井敦教
2. 発表標題 赤外超高速分光で解き明かす固体中プロトン伝導メカニズム
3. 学会等名 新学術領域研究「ハイドロジェノミクス」第6回若手育成スクール（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------