

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2010～2014

課題番号：22221006

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Creation and Evaluation of Complex Nanostructures Comprising Multi-Atom Species at Room Temperature by Atom-by-Atom Imaging, Chemical Identification and Manipulation

研究代表者

森田 清三 (MORITA, SEIZO)

大阪大学・産業科学研究所・特任教授

研究者番号：50091757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 159,600,000円

研究成果の概要(和文)：原子間力顕微鏡と走査型トンネル顕微鏡を複合化したAFM/STMで、室温で極低温に匹敵するドリフトフリー高精度制御/測定手法を確立して、AFM/STM 3次元マッピング法を開発し、トンネル電流と共有結合力の距離依存性の関係も解明した。つぎに、室温でナノ空間に閉じ込めた吸着熱拡散原子を、隣接するナノ空間に原子開閉で原子操作して、原子数を正確に制御した原子クラスター組立手法を確立した。この組立手法を用いて、Pbトライマーの吸着構造やPb₂Si₃バイナリクラスターの協奏的スイッチング現象や、Siテトラマーの吸着構造や高頻度スイッチングによるサブアトミックSTM像形成について、実験と第一原理計算で解明した。

研究成果の概要(英文)：We established a drift-free high-precision control and measurement technique of the combined atomic force microscope (AFM) / scanning tunneling microscope (STM) at room temperature (RT) comparable to an extremely low temperature. Then we developed 3 dimensional AFM/STM mapping techniques and clarified the exponential tip-sample distance dependence of tunneling current and chemical force at RT. Next we established the atom-gating technique of the nanospace barrier to create atom clusters consisted of a precisely controlled number of atoms from the thermal diffusion atoms confined in nanospace at RT. Besides we clarified the adsorption structure of created Pb trimer, and found tunneling current-induced concerted switching phenomenon of Pb₂Si₃ binary cluster. At last we also clarified the adsorption structure of Si tetramer, and observed sub-atomic STM image formed by high-frequency switching. These were elucidated in experiments and first-principles calculations.

研究分野：複合新領域

キーワード：走査プローブ顕微鏡 原子間力顕微鏡 原子操作・組立 原子クラスター 二次元ナノ構造体 二次元ナノ空間 原子開閉 原子クラスター・スイッチ

1. 研究開始当初の背景

原子数個から数十個で出来た原子ワイヤや原子クラスタは強い量子効果を示し、閉じ込められた電子のエネルギー準位などを自由にデザインできる。このような極限のナノ構造は、科学的観点だけでなく次世代の新材料・新デバイスとして工学的にも非常に重要であったが、実験例は多くなかった。ミクロ化極限のナノ構造を設計通りに構築するには、個々の原子を制御して設計した位置に動かす原子操作・組立技術が必要不可欠となる。従来の原子操作は、主として、電流を測定する「走査型トンネル顕微鏡 (STM)」により「極低温」で導電性基板の上に「弱く吸着した金属元素や分子」を用いて行われていた。また、組み立てた原子ワイヤなどの評価は STM を用いた局所電子状態密度 (LDOS) のような「電子的物性」の測定のみが行われていた。

2. 研究の目的

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、半導体基板に「強く結合した原子」などの原子操作により、「多元素」からなる原子クラスタ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。つぎに、AFM 機能で「力学的物性」を STM 機能で「電子的物性」を原子分解能で測定して、多元素ナノ構造体の原子構造や局所電子状態密度 (LDOS) や機能などを実験的・理論的に解明し、「多元素ナノ構造体の室温物性」という新学問領域を開拓する。

3. 研究の方法

熱揺らぎや熱拡散や熱ドリフトのある「室温」環境下で、アトムトラッキングで極低温に匹敵する「ドリフトフリー」を実現する。つぎに、数十 nm の振幅で共振させた導電性 AFM テクノ先端原子を垂直数 pm、水平数 10 pm の精度で制御した原子間力顕微鏡 (AFM) と走査型トンネル顕微鏡 (STM) を複合化した「AFM/STM」で、AFM/STM 原子操作・組立により、半導体基板上に「多元素」からなる原子クラスタ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。さらに、AFM 機能で「力学的物性」を STM 機能で「電子的物性」を原子分解能で測定し、「第一原理計算」を行い、多元素ナノ構造体の原子構造や LDOS や機能などを実験的・理論的に解明する。

4. 研究成果

(1) AFM 室温水平原子操作の探針依存性解明：Si (111)7x7 基板表面上の Si アドアトムを室温で水平原子操作して隣接する空孔方向に動かす操作条件を解明した。その結果、図 1 (a) の最大共有結合力が大きい「活性な Si 探針先端 (1.7 nN 以上)」と Si アドアトムでは、共有結合力が最大となる探針-試料間位置を中心として 0.5 の範囲で水平操作確率が 0% から 100% に変化することを明らかにした。

他方、図 1 (b) のように、最大結合力の弱い「不活性探針 (1.4 nN 以下)」では、原子操作出来なことを明らかにした。(ACS Nano 2013 [Impact Factor (IF) = 12.03])

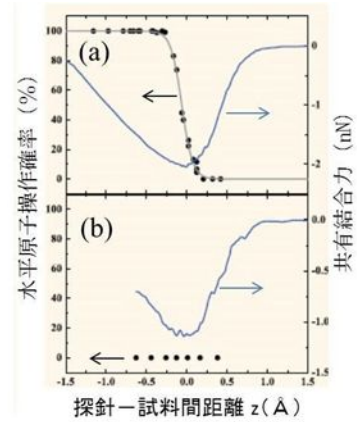


図 1. (a) 活性と (b) 不活性探針の室温水平原子操作

(2) 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：

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 I は探針 - 試料間距離 z に指数関数的に依存する [$I \propto \exp(-\sigma z)$] ことは良く知られている。同様に化学結合力 F も遠方では z に指数関数的に依存する [$F \propto \exp(-\rho z)$] が、非縮退 ($\sigma = \rho$) と縮退 ($\sigma = 2\rho$) の場合で I と F の関係が異なると理論的に予言されていた。本研究では「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 2 に示すように Si (111)7x7 試料表面と Pt-Ir 被覆 Si 探針で、縮退 ($\sigma = 2\rho$) 条件となっている例を初めて明瞭に示した。(PRL 2013 [IF=7.73])

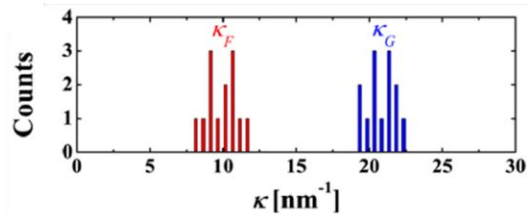


図 2. トンネル電流と化学結合力の探針 - 試料間距離 z への指数関数依存の係数分布

(3) 3次元 AFM/STM マッピング：

AFM 機能で「力学的物性」を STM 機能で「電子的物性」を原子分解能で測定するために、Pt-Ir 被覆 Si 探針で、高精度な STM/AFM 同時測定を室温で達成して、Si (111)7x7 試料表面の図 3 のような (a) 周波数シフト Δf [AFM] と (b) 時間平均電流 $\langle I \rangle$ [STM] マッピング例

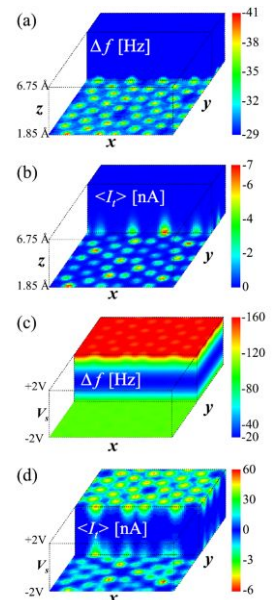


図 3. 3次元 AFM/STM マッピング例

均トンネル電流 $\langle I \rangle$ の xyz 3次元マッピングや(c)周波数シフト f [AFM]と(d)時間平均トンネル電流 $\langle I \rangle$ の xy とトンネル電圧 V の xyV 3次元マッピング手法を室温で確立した。(Journal of Physics: Condensed Matter 2012 [SPECIAL SECTION ON NON-CONTACT AFM (Invited)] IF=2.33)

(4) 閉鎖ナノ空間の室温熱拡散障壁の探針による開閉制御:

Si(111)7x7 表面のハーフ・ユニット・セル(HUC)は、室温で表面に吸着して熱拡散する Si や Pb や Ag 原子などを閉じ込める「(閉鎖)ナノ空間」として働くことや原子蒸着時に原子クラスタを自己組織化する「テンプレート」となることは良く知られている。本研究では、図4に示すように、AFM 探針と表面に吸着して熱拡散する原子との共有結合力で HUC の熱拡散障壁を実効的に下げて、ナノ空間を開閉して、室温で表面に吸着して熱拡散する原子を HUC 間で水平原子移動(操作)する技術を開発した。図5は、(a)トンネル電流 I_t と(b)周波数シフト f (AFM)の探針 - 試料間距離 z 依存性を示す。「 I_t や f が垂直にジャンプする z 位置が、表面に吸着して熱拡散する Au 原子が HUC 間を移動する z 位置」を示す。(Nature Communications 2014 [IF=10.74])

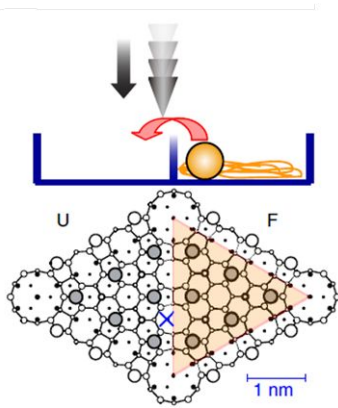


図4 . ナノ空間の原子開閉

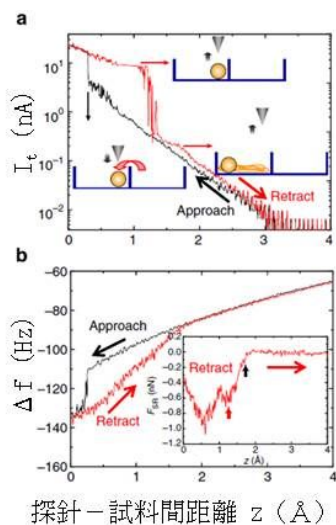


図5 . Au 原子のナノ空間原子開閉と I_t と f の z 依存性

間を水平原子移動(操作)する技術を開発した。図5は、(a)トンネル電流 I_t と(b)周波数シフト f (AFM)の探針 - 試料間距離 z 依存性を示す。「 I_t や f が垂直にジャンプする z 位置が、表面に吸着して熱拡散する Au 原子が HUC 間を移動する z 位置」を示す。(Nature Communications 2014 [IF=10.74])

(5) 閉鎖ナノ空間原子開閉による室温原子クラスタ組立:

閉鎖ナノ空間原子開閉による HUC 間の室温原子操作を再現性良く行うための操作条件を解明して、図6に示すように、 Au_1 単原子から順番に Au_{12} 原子クラスタまでを組み立てることに成功した。原子数が規定された原子クラ

スタの作成に成功しただけでなく、室温での安定性も明らかにした。具体的には、 Au_1 から Au_3 は熱拡散が速く Au_4 と Au_7 から Au_{12} は、熱的に室温でも安定であることを見出した。また、Ag 原子でも Ag_{12} まで組立に成功した。(Nature Communications 2014 [(4)の論文])

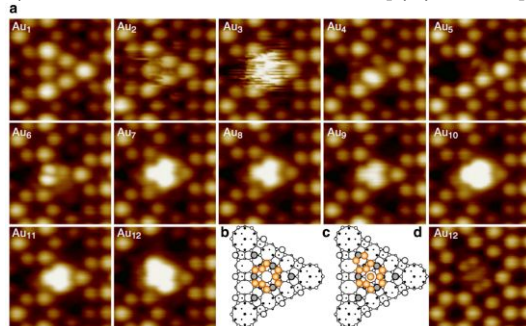


図6 . 原子開閉による室温原子クラスタ組立

(6) Pb トライマー組立と Pb_2Si_3 バイナリクスタの協奏的室温スイッチ:

原子開閉で Pb_1 から Pb_6 の原子クラスタを図7の室温 STM 像のように室温で組み立てた。

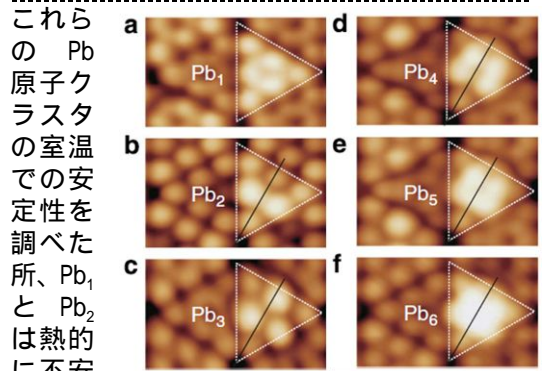


図7 . Pb_1 から Pb_6 の原子開閉組立から Pb_6

は熱的に安定であった。さらにトンネル電圧に対する安定性を最大2ボルトまで調べた所、 Pb_4 から Pb_6 は安定だが、「 Pb_3 ではスイッチングが起こる」ことを見出した。そこで、次に、 Pb_3 の様々な吸着モデルの STM 像を第一原理計算して、図8(a)の実験で得た STM 像と同じ STM 像となる吸着構造を探索した。その結果、図8(c)の吸着構造で実験と一致する図8(b)の STM 像を計算で得て、吸着構造を決定した。吸着構造モデルから、Pb トライマーでは、Pb 原子2個が Si アドアトム2個と置換して吸着していることを明らかにした。

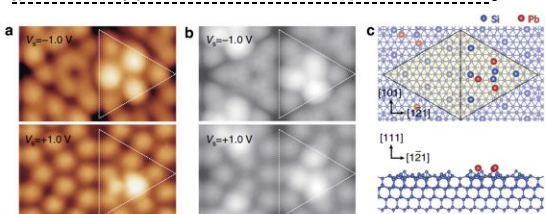


図8 . Pb_3 の (a)実験と(b)計算の STM 像、(c)は Pb_3 の吸着構造

さらに、図9の(c)のような電子やホール

着構造の変化を調べた結果、図9の(a)スイッチ前と(b)スイッチ後のSTM像と対応する吸着構造モデルに示すように、スイッチングでPb原子2個とSi原子3個が動くPb₂Si₃バイナリクラスタのスイッチ現象で、スイッチに伴い1個のPb原子が1個のSi原子に置き換わり、逆に、1個のSi原子が1個のPb原子と同時に置換する協奏的構造変化が起きていることを明らかにした。また、図9(a)と(b)のような相互にスイッチする吸着構造は、互いに鏡像関係にあることも見出した。(Nature Communications 2015 [IF=10.74])

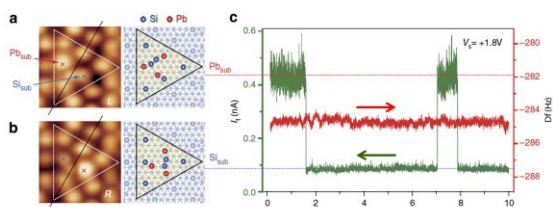


図9 . Pb₂Si₃ の(a)スイッチ前と(b)スイッチ後のSTM像と吸着構造モデルと(c)時間変化

(7) Si テトラマー組立とスイッチングによるサブアトムック像 :

Si(111)7x7 表面上に室温で Si 原子を蒸着すると HUC の境界上に Si テトラマーが出来ることが知られていた。この Si テトラマーは2個の蒸着 Si 原子と2個の Si アドアトムから出来ていると予想されていた。また、Si テトラマーを Empty STM 像で見ると4個の Si 原子が正方形に配置された像が見え、Filled STM 像で見るとクロス型像となるが、その原因は未解明であった。本研究では、原子開閉で Si テトラマーを室温で組み立てた。その結果、図10(a)のように、原子開閉で2個

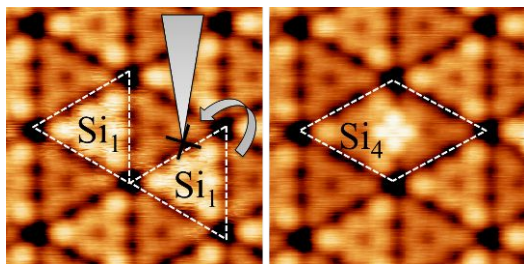


図10 . 原子開閉(a)前と(b)後の室温 STM 像

の拡散 Si₁ 原子を隣りあった HUC に入れると、図10(b)のクロス型 Si₄ に示すように、自動的に Si テトラマーが HUC 境界線上に出来ることを確認した。つまり、Si₂ や Si₃ は Si(111) 7x7 上には存在せず、2個の拡散 Si₁ 原子から4個の Si 原子からなる Si テトラマーが出来ることが確認して、このテトラマーには2個

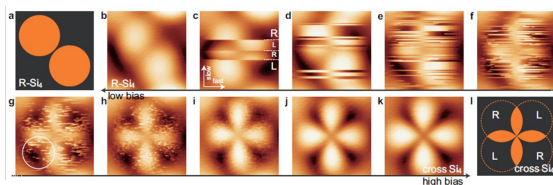


図11 . (b)-(k)Filled STM 像のトンネル電圧依存性と(a)低電圧と(l)高電圧のモデル

の Si アドアトムが引き抜かれて組み込まれていると証明した。さらに、窒素温度で Filled STM 像を調べた結果、図11(a)のモデル図に示すように、低電圧[-0.45V]の(b)では Si テトラマーの4個の Si 原子が2個の Si ダイマーとして見えて、(c)[-0.50V]でスイッチングが起こることが判った。第一原理計算を行った結果、Si テトラマーは4個の Si 原子が正方形では無くひし形に配置して対角線の遠方の組み合わせの2個の長軸上 Si が Si ダイマーとして画像化されることと、ひし形の配置は2通りあり、その間でスイッチが起こることが判明した。さらにトンネル電圧を負側にするとスイッチングの頻度が増大して、(h)[-0.650 V]で「クロス型」に近づき、(j)[-0.800 V]ではほぼ完全なクロス型になることが判明した。(k)のモデル図に示すように、「クロス型 STM 像」は、ひし形配置の Si₄ の長軸の双安定 Si ダイマーが高速スイッチにより時間平均された結果、常に明るく画像化される部分が「サブアトムック」STM 像として画像化されたものである。スイッチングに関しては、トンネル電流による下向きスイッチングに対して、AFM による共有結合引力では上向きスイッチングが起こること、両者の競合やスイッチング機構も実験と計算で解明した(論文投稿中)

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計30件)

Eiichi Inami, Ikutaro Hamada, Keiichi Ueda, Masayuki Abe, Seizo Morita, and Yoshiaki Sugimoto, "Room-temperature-concerted switch made of a binary atom cluster", Nature Communications, 査読有, Vol.6, 2015, 6231 [7 pages] doi:10.1038/ncomms7231

Yoshiaki Sugimoto, Ayhan Yurtsever, Naoki Hirayama, Masayuki Abe, Seizo Morita, "Mechanical gate control for atom-by-atom cluster assembly with scanning probe microscopy", Nature Communications, 査読有, Vol.5, 2014, 4360 [7 pages] doi: 10.1038/ncomms5360

Yoshiaki Sugimoto, Martin Ondracek, Masayuki Abe, Pablo Pou, Seizo Morita, Ruben Perez, Fernando Flores, and Pavel Jelinek, "Quantum Degeneracy in Atomic Point Contacts Revealed by Chemical Force and Conductance", Phys. Rev. Lett. 査読有, Vol.111, 2013, 106803 [5 pages] URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.106803>

Yoshiaki Sugimoto, Ayhan Yurtsever, Masayuki Abe, Seizo Morita, Martin

Ondracek, Pablo Pou, Ruben Perez, and Pavel Jelinek, "Role of Tip Chemical Reactivity on Atom Manipulation Process in Dynamic Force Microscopy", ACS Nano, 査読有、Vol.7, No.8, 2013, pp 7370-7376 DOI: 10.1021/nn403097p

Seizo Morita, "Atomically resolved force microscopy", Journal of Vacuum Science & Technology A, 査読有、Vol.31, Issue 5, 2013, 50802 (18pp) 「AVS 60th Anniversary Commemorative Issue (Invited)」, URL: <http://link.aip.org/link/?JVA/31/050802>

Yoshiaki Sugimoto, Keiichi Ueda, Masayuki Abe and Seizo Morita, "Three-dimensional scanning force/tunneling spectroscopy at room temperature", J. Phys.: Condens. Matter, 査読有、Vol.24, 2012, 084008 (7pp) [SPECIAL SECTION ON NON-CONTACT AFM (Invited)] URL: <http://iopscience.iop.org/0953-8984/24/8/084008>

Seizo Morita, "Atom world based on nano-forces: 25 years of atomic force microscopy", Journal of Electron Microscopy, 査読有、Vol.60, Supplement 1 [60th Anniversary Issue: Physical (Invited)], 2011, pp.S199-S211 doi:10.1093/jmicro/dfr047

[学会発表](計 121 件)

S. Morita, "Atomically Resolved Force Microscopy at Room Temperature", the 58th DAE Solid State Physics Symposium (DAE-SSPS 2013), December 17-21, 2013, Patiala (India), Plenary Talk

S. Morita, "Atomically Resolved Force Microscopy", 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13" (ALC '13), December 2-6, 2013, The Big Island, Hawaii (USA), Plenary Talk

S. Morita, "Frontiers of Atomically Resolved Force Microscopy at Room Temperature", 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures in conjunction with 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ACSIN-12 & ICSPM21), November 4-8, 2013, Tsukuba International Congress Center (Tsukuba, Ibaraki), Plenary Talk

S. Morita, "Atom-by-Atom Creation and

Evaluation of Composite Nanomaterials at RT based on AFM", The 44th Winter Annual Conference of the Korea Vacuum Society (KVS), 18-20 February, 2013, Pyongchang, (Korea), Plenary Talk

Seizo Morita, "Atom-by-atom Creation and Evaluation of Engineered Nanostructures at Room Temperature Based on Atomic Force Microscopy", 13th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-13), 3-8 July, 2011, Prague (Czech Republic), Plenary Lecture

Seizo Morita, "Atomic force microscopy as a tool for room temperature atom identification and manipulation", 18th International Vacuum Congress (IVC-18), 23-27 August 2010, Beijing (China), Plenary Lecture

S. Morita, "Toward Atom-by-Atom Nanostructuring of Composite Nanomaterials Based on Atomic Force Microscopy", 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference (Nano-TRVI), 15-18 June 2010, Izmir Çesme (Turkey), Plenary Talk

[図書](計 5 件)

Seizo Morita, Franz J. Giessibl, Ernst Meyer, Roland Wiesendanger (Editors.), Springer, Series: NanoScience and Technology, "Noncontact Atomic Force Microscopy Volume 3", 2015, pp.1-525, Electronic ISBN: 978-3-319-15588-3, Print ISBN: 978-3-319-15587-6

森田清三分担執筆、日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会編、(株)オーム社、"マイクロビームアナリシス・ハンドブック"、2014、総ページ数 736 頁、分担箇所: 第 1 編 基礎編、第 2 章 各種分析法、2.3 走査プローブ顕微鏡、2.3.1 走査プローブ顕微鏡 (SPM) の概要 pp.193-197、ISBN 978-4-274-50496-9

森田清三分担執筆、秦 信宏編著、秋永 広幸監修、オーム社、"走査型プローブ顕微鏡入門"、2013、総ページ数 252 頁、分担箇所: 第 1 章「走査型プローブ顕微鏡 (SPM)」pp.1-22、第 6 章「より高度な SPM 観察をおこなうために」p.125、6-6「NC-AFM 真の原子分解能を得るために」pp.148-150、第 7 章「進化するプローブ顕微鏡技術」p.155、7-8「原子識別と原子操作」pp.202-215、7-9「AFM/STM 同時原子分解能観察」pp.216-220、付録 2「開発・応用の歴史」pp.222-223 とコーヒープレイク 8 件 (8 ページ) ISBN: 9784274214134

森田清三分担執筆、大阪大学編、大阪大学出版会、「ときめきサイエンス」大阪大学創立80周年記念出版、2011、総ページ数216頁、分担箇所：第5章 ナノサイエンス、「ナノテクノロジーは可能性無限大」、pp.104-105、
ISBN: 978-4-87259-382-2 C1000

森田清三分担執筆、科学同人編集部編、(株)化学同人、「化学のブレークスルー」、2011、総ページ数293頁、分担箇所：PART「機器分析のブレークスルー」革新論文と解説「原子を見る、測る、動かす 新たな万能ツール」pp.262-265、
ISBN: 978-4-7598-1466-8

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ:

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

受賞:

Seizo Morita: NC-AFM Honorary Award, July 2, 2012, in honor of Scientific contribution of Seizo Morita to the Development and Application of Non-contact Atomic Force Microscopy Technique in Science and Technology, The 15th International Conference of non-contact Atomic Force Microscopy, Cesky Krumlov, Czech republic, from 1st to 5th July 2012

森田 清三:平成23年(2011)春の紫綬褒章、平成23年6月15日(水)受章発表[発令は4月29日に遡る] 伝達式と皇居(豊明殿)での拝謁は6月29日(水)(応用物理学の分野)

Seizo Morita: The 2010 IUVSTA Prize for Technology, August 23, 2010, "For outstanding contributions to the development of room temperature atom identification and manipulation using atomic force microscopy", International Union for Vacuum Science, Technique and Applications (IUVSTA), the 18th International Vacuum Congress (IVC-18) in Beijing, China

報道関連情報:

日刊工業新聞、2015年2月17日発行、19面にNature Communications 2015の論文が、室温動作スイッチ(阪大開発)と報道された

平成23年春の紫綬褒章受章(森田清三)が、2011年6月17日発行の科学新聞や2011年6月15日発行の朝日新聞・読売新聞・毎日新聞・産経新聞・日本経済新聞などで報道された

読売新聞、2011年1月13日発行、夕刊4面科学欄の「ニホンを元気にする研究」で「原子1個自在に操る」の題名で大阪大学森田清三教授の室温原子操作・組立の研究が報道された

The 2010 IUVSTA Prize for Technology 受賞(森田清三)が、2010年10月4日発行の読売新聞や2010年9月21日発行の朝日新聞などで報道された

産経新聞、2010年7月11日発行、朝刊25面のこんにちは研究室欄に「ナノテクノロジーは可能性無限大(工学研究科 森田清三教授)」の題名でインタビュー記事が掲載された

6. 研究組織

(1)研究代表者

森田 清三(MORITA, Seizo)
大阪大学・産業科学研究所・特任教授
研究者番号:50091757

(2)研究分担者

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

(3)連携研究者

杉本 宜昭(SUGIMOTO, Yoshiaki)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号:00432518

(4)連携研究者

クスタンセ オスカル(CUSTANCE Oscar)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端の共通技術部門・グループリーダー
研究者番号:00444555

(5)海外共同研究者

ルーベン ペレッツ(RUBEN Perez)
Universidad Autónoma de Madrid・
Condensed Matter Physics・教授
研究者番号:無し

(6)海外共同研究者

パベル ジェリネク(PAVEL Jelinek)
Academy of Sciences of the Czech Republic・Condensed Matter Physics・グループリーダー
研究者番号:無し