

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656033

研究課題名(和文)放射光STMによる金属内包有機分子の識別と元素選択的制御

研究課題名(英文)Element-Selective Recognition and Control of Metal-containing Organic Molecules using SR-based STM

研究代表者

齋藤 彰(SAITO, Akira)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90294024

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：原子分解能をもつ元素分析法「放射光STM」の拡張を試みた。本手法は元々「浅い電子準位」しか見ないSTMに、X線励起による内殻情報を付与し、励起後のトンネル電流変化から試料組成を原子分解能で分析する。従来、半導体基板に限定されたが、金属系さらに金属内包有機分子に適用した。測定の不安定性や照射下の走査損傷など多くの困難があったが、光源の安定性を改善し、金属コントラスト自体は初めて観測された。その後、有機分子系(金属フタロシアニン)を試み、吸収端を挟む明確なコントラスト変化は見えていない。しかし特異な照射効果の萌芽が見えたことで、元素選択的な分析・反応制御の足がかりを得た。

研究成果の概要(英文)：I attempted to extend "SR-STM" that is a method of elemental-analysis having an atomic resolution. SR-STM is to analyze the elemental composition of samples by giving the inner-shell information derived from the excitation to STM that observes only the shallow electronic level. In this project, SR-STM, which has long served only to semiconductors, was applied to new systems (metal, metal-containing organic molecules (phthalocyanine: Pc)). Although there were difficulties such as measurement instability and radiation damages, after improvement of light source, the element-contrast on metals has been observed for the first time. Finally, SR-STM was applied to the analysis of metal-Pc. The clear modification of the contrast was not observed across the metal-absorption-edge of the incident X-ray energy, whereas a specific radiation effect was newly observed for a metal-Pc, which gives hope to enable the element-specific analysis and/or reaction control of molecules in future.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：走査型トンネル顕微鏡 放射光 X線 元素分析 金属 有機分子 内殻励起 元素選択

### 1. 研究開始当初の背景

今日、基礎科学・応用技術によらず原子レベルの構造評価法はその重要性を増している。特に、原子分解能で実空間情報が得られる STM は非周期の系にも適用でき、ナノ科学の発展に大きく貢献したし、今後もするであろう。しかしごく限られた環境や系を除き、原子レベルで元素分析の可能な一般的な手法はない。STM にしても、その観察対象となる電子準位がごく浅いため、内殻に依拠する元素情報を得られない「原理的困難」がある。

そこで申請者は、対象元素の内殻を単色の高輝度 X 線で選択励起し、表面の組成・電子状態分析を原子分解能で実現することを提案、遂行してきた。ただし STM 探針で放出電子を集めるのでない(それでは空間分解能を失う)。原理の要点は、内殻励起に続くフェルミ準位近傍の状態変化を、「(空間分解能の肝である)トンネル電流の変調」として捉えることにある。高分解能実現には「低い励起効率、短い励起寿命、光電子や熱ドリフトの擾乱」等を克服する必要があるが、現在、異なる2種類の系で(半導体-金属界面、半導体ヘテロ界面)1 nm レベルの元素識別データを得ている。

本手法は原理的に、波長可変の X 線による元素選択励起に基づくため、様々な系に敷衍でき、従来と異なるナノスケール・実空間での化学情報が得られる。加えて反応制御への応用も考えられる。しかし実験の煩雑さや放射光施設での限られた実験条件から、従来は半導体基板についてのみ結果が得られていた。これに対し、分析対象を新たに金属含有系に広げること、特に、金属内包有機分子に拡張・応用する意義は大きい。なぜなら、これにより「識別」では生物学から、「制御」では有機素子にいたるまでの幅広い分野で新規な科学・技術の萌芽になることが期待できるからである。

### 2. 研究の目的

X 線による内殻励起を利用した STM に対し、上記の背景にもとづき、本研究の目的は、分析対象を新たに金属系、更に金属内包有機分子に拡張・応用することである。これにより、現行の STM (原子分解能をもつ極めて有力な分析法ながら「浅い電子準位へ依存」ゆえ化学情報、特に元素情報の取得に致命的な難点がある)に、内殻の情報を与与すること、特に金属系および金属内包有機分子の元素選択的分析・制御を行うことである。具体的には特定波長・単色の高輝度 X 線を STM 観察点に入射し、トンネル電流の変化から金属および分子の組成・状態を原子分解能で分析することが第一である。のみならず、その知見を元に、高輝度 X 線による励起作用を STM 探針の局所刺激と組み合わせ、ナノサイズの局所的な反応制御に応用することを目的とする。

### 3. 研究の方法

上述したとおり、申請者は放射光 STM による分解能 1 nm の元素コントラストを半導体基板で得てきたが、金属系および有機系ではこのコントラストが得られていなかった。試行回数がまだごく限られることもあるが、金属系の難点は電子状態の非局在性(自由電子系のため、局所的な電子状態変化が持続しない)、有機系の難点は恐らく励起される金属原子の低密度、ひいては励起頻度の低さと考えられる。このため、方法論としての改良点は STM 自体にあるのではない。STM の局所性を活かすには、従来どおり背景で述べたトンネル電流を信号とする前提は保つべきである。

低い励起頻度への処方箋は S/N 比の向上であり、これは励起効率の向上(または光子密度向上)とノイズ低減を意味する。両者を得るため当初はゾンプレート(ZP)を用いた 100nm 径の光源を導入する計画であった。この微小光源の光軸合わせの困難には ZP をピエゾ走査し、蛍光板を一種の X 線ブラウン管と化することで、ビームモニタを可能にすることを考えた(この新規 ZP 走査システムは、汎用性が見込まれ特許出願済み/2009.5月)。しかしこの道具立てについては設計の後、作製段階で装置自体に開発コスト・時間が大幅にかかると判断され、本予算の規模を超えることがわかった。また放射光施設の限られたマシンタイム内での装置開発という制限も加わった。さらに光源開発とは別に、従来の放射光 STM 実験の途上でも、主要 STM 装置の試料・探針回りにメンテナンス事項が予想外に多く、時間と労力の消費が大きかった。

ところで、むしろ計画の目的は装置開発よりも「金属・有機分子の識別」である。必ずしも新装置の開発に全面依存はしないこと、また現有光源でできる工夫の余地もあること、さらに有機分子以前に金属単体自体の識別を行う未踏のステップが最初にあること、などを判断し、現有設備の工夫で進めることになった。

従って、基本的な方法論は、従来の放射光 STM に沿って進めたことになるが、大きな進歩は光源と探針で進められた。光源では特に分光器の安定制御システム(MoStab)の新たな導入で、安定した入射エネルギー制御、入射光強度が得られるようになった。またもう1点は、放出電子除去(ノイズ抑制)に著効がある「STM 探針の絶縁コート」である(技術はすでに、獲得済みだが S/N 比を高める必要がある)。これらを組み合わせ、まず最初に(これまで未知だった)金属の元素コントラスト取得から始め、金属内包有機分子のコントラストへ向けて条件の精査を行った。

#### 4. 研究成果

本課題は萌芽的な内容であるため、相応の段階的な準備が必要であった。まず最初に行うべきは、有機分子の内包金属の前段として、従来は半導体基板の解析だけで未知だった「金属自体の元素コントラスト」の挙動を知ること、である。そこでこれまで半導体でのみ行われてきた放射光 STM 元素分析について、金属基板での元素コントラスト取得を最初に行った。この試みでは、表面科学における一般性と安定性を考え、基板は Au (111) を選んだ。蒸着系は一般性・応用性（磁性など）と、ビームライン環境等とから Co とし、試料準備期間を経てノウハウを蓄積した。また Co は総蒸着量 1 ML (原子層) 以下で、数 nm スケールの小さな島を形成するようにした。これは多量の Co では放出電子が多い上（本手法にとってはノイズ増に相当する）仮にその効果で元素分析の分解能をかさ上げしても、真の分解能にはならないこと、また小さな島で高空間分解能を得ること、が理由である。

また光学的にも新たな実験事実が蓄積できた（光軸調整について金属固有のノウハウがあること、半導体基板と決定的に異なり、金属基板では照射損傷が著しく低いこと、等）。一方、元素コントラストの得られる条件が限られ、それが探針状態に大きく依存すること、照射損傷が Au 基板で無視できる一方 Co では走査による損傷が大きいこと、等もわかった。

図 1 に Au(111)上 Co ナノ構造において Co-K 吸収端上の X 線照射下で得た通常の形状像(左)と、同時取得した探針変調電流像(右)を示すが、元素の違いが左右でほぼ対応しており、元素コントラストが取得できていることが判る。つまり Co が選択的に暗い、つまり電流が低く、この分布は文献の STM 像から推測される元素と対応している。

(a) Topographic (b) Element contrast

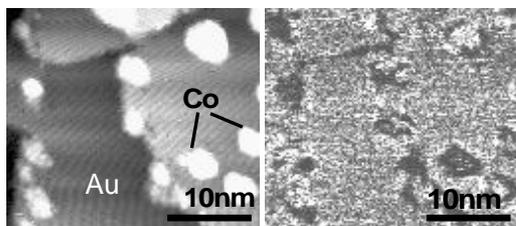


Fig.1 (a)Topographic image, (b) beam-induced tip current image of Au(111)-Co ( $V_s=1.5V$ ,  $I_t=0.2 nA$ ). X-ray energy= 7.740 keV ( $> Co K-edge$ )

これまで元素コントラスト取得にあたり、試料は一般性や制御性の観点から専ら半導体基板を用いてきた。このため得られたコントラストは「光起電力など半導体固有の現象起因か」として一般性に疑問があり、また電子の局在性に乏しい金属基板での一般性も然りであった（むしろ金属ではコントラストが著しく出難いと予想された）。ゆえに金属

基板で元素コントラストが取得できた意義は大きい。図 1 右には興味深い点が多々ある。1) 従来通り、左図の基板ステップ高さはコントラスト濃淡に反映されず、元素の違いでコントラストが出る。2) 形状像と元素コントラストで必ずしも島サイズが一致しない（両方で異なる情報を含んでおり、元素像では Co 含有量などを反映している可能性がある）。3) Co 島の濃淡も島ごとに異なる。4) 島だけでなくステップ端の Co も見える。5) 島の内部構造までが見える（右上）等。図 1 はあくまで一例だが、こうした図は再現性と共に数多く得られている。

そもそも電子状態が半導体と全く異なり「光起電力がなく」「電子の非局在的な」金属基板でのコントラスト自体が新たな知見であり、前述の「元素コントラストは半導体固有」という話は否定され、手法の一般性が示された。まず、コントラスト起源について本計画で当初の目的であり局所性の鍵でもある「電子状態変化」の可能性が示唆された。

なお、それ以上のコントラスト原理については曖昧さが残るため、引き続き分析の高度化を試みた。それは、入射光子の密度とエネルギー、試料電圧などに対する元素コントラストの定量的な傾向・依存性の取得である。しかし、それらの値の系統立った定量的再現性については結果がばらつき、困難を極めた。金属では原則として、元素コントラスト取得に不安定性が大きいという点は、最後まで完全な解決には至っていない。その後、量子状態などに関する考察から、個々の Co 島について個別に比較することで、一定の傾向が見えることが判った。

また島ごとの個別サンプリングとは別に、入射光子密度に対する元素コントラストの依存性から、信号検出感度が 2 つの効果の Trade-off で決まることが示唆された。それはトンネル電流の高周波成分（差分電流）のうち、照射による振幅の増大効果（差分電流が増）と、トンネルギャップ増大効果（差分電流が減）である。

これらの傾向について分析自体はまだ途上にあるが、金属基板でのコントラスト自体が新知見であり、今後測定を重ね、各物理量による依存性の比較から傾向を割り出し、コントラスト原理に迫れると期待する。

他方、「内殻励起による元素選択的制御」の観点でも、有機分子（最終目標は元素選択的反応）に至る前の準備段階で、基礎的な新事実が得られた。主な成果は、単一元素の基板上について「高輝度 X 線による原子移動」の直接観察に成功したことである（半導体基板上）。前記の元素分析と並行して、この原子移動（X 線による内殻励起に基づく）について多くの貴重な情報が得られた。精査できたのは半導体基板だけであるが、その後、金属基板でも原子移動が生じること、ただし金属基板では、半導体と異なり照射のみでなく照射 + 走査による効果であることがわかっ

ている。

最終的に、有機分子系を始めるにあたり、光源の安定性は大きく改善したものの、測定の不安定性や Co の走査損傷など多くの制限で難渋した。その中で金属コントラスト自体は数多く観測でき、入射光パラメータ依存性なども得られたが、まだ総合的な知見を得るには不十分であった。しかし計画の遂行上、その後、最終的に有機分子系 (Cu フタロシアン (Cu-Pc)、および Pb-Pc: 図 2) の測定を試みた。試料の選択は、当研究室でのこれまでの試料作製実績 (試料作製ノウハウは当該年度に構築してきた) およびビームラインの光源エネルギー仕様に基づいており、同様の理由から基板はグラファイトを用いた。

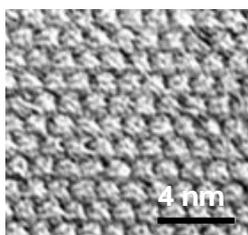


Fig. 2 An example of STM image of Pb-Pc obtained on HOPG surface ( $V_s = -1.0$  V,  $I_t = 0.05$  nA).

有機分子の試みは最終年度後半にあたり、詳細な解析はまだ途上にあるが、現在の解析の限りでは有機分子について、Cu と Pb それぞれの吸収端を挟むコントラスト変化は見えていない。また、吸収端より高い X 線エネルギー照射下での明確な元素コントラストも捉えられていない。恐らく金属密度の低さがネックとなっていると推測される。この点に鑑み、さらに Cu-Pc では単分子レベルでなく、大きな結晶で (~ 数  $\mu\text{m}$ ) より励起イベントを増大させる形で試みても、コントラスト自体は変化がなかった。ただし、Cu-Pc では副産物的に、元素コントラストとは異なる「高輝度 X 線の照射効果」の萌芽が見えたことは 1 つの成果である (特許の都合上、ここでは詳細は伏せざるを得ない)。

以上の一連の結果に基づき、最終目標である「金属内包有機分子の元素識別」には、さらに高輝度を照射すること、そのための光源と試料 (密度) の工夫を行うこと、が今後のしかるべき道筋として示唆される結果となっている。有機分子内の金属については上記の通り、間接的に分析の足がかりを多く得ることはでき、次のステップへのさまざまな布石が得られた。特にこれまで未知だった金属自体のコントラストが得られ、その要因の理解が深化し、Metal-Pc 系など低密度金属での今後の対策が検討可能になったことは将来に向けた有効な足がかりである。また、光源制御 (安定性の増大、それによるノイズ源) における技術的進展が得られたことも今後にとって重要な進歩であった。

## 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)

A. Saito, T. Tanaka, Y. Takagi, H. Hosokawa, H. Notsu, G. Ohzeki, Y. Tanaka, Y. Kohmura, M. Akai-Kasaya, T. Ishikawa, Y. Kuwahara, S. Kikuta, and M. Aono, "Direct observation of X-ray induced Atomic Motion using STM combined with Synchrotron Radiation", J. Nanosc. Nanotechnol. 11 (2011) 2873-2881, 査読有, doi:10.1166/jnn.2011.3916

A. Saito, Y. Tanaka, Y. Kohmura, M. Akai-Kasaya, T. Ishikawa, Y. Kuwahara, M. Aono, "Verification of Thermal Effect produced by Irradiation for Scanning Tunneling Microscope combined with Brilliant Hard X-rays from Synchrotron Radiation", Curr. Appl. Phys. 12 (2012) S52-S56, 査読有, 10.1016/j.cap.2012.05.006

ほか 10 報

[学会発表] (計 17 件) うち招待講演 16 件  
Akira SAITO, "Nanoscale elemental analysis and applications using STM combined with brilliant hard X-rays", TNT 2012 (招待講演) 2012.09.10-14, Escuela Tecnica Superior de Ingenieros Industriales, Madrid, Spain.

Akira Saito, Y. Furudate, Y. Kusui, M. Akai-Kasaya, Y. Tanaka, Y. Kohmura, T. Ishikawa, Y. Kuwahara and M. Aono, "Pico-imaging of Element Contrast & X-ray-Induced Atomic Motion using SR-STM", NSS-8 Nanoscience Conference, (招待講演) 2014.07.28-31, Gleacher Center, Chicago, USA

ほか 15 件

[図書] (計 3 件)

Akira SAITO, "Direct observation of the X-ray-induced atomic motion", in "FUNDAMENTALS OF PICOSCIENCE", ed. K. Sattler, TAYLOR & FRANCIS Books, Inc., (2013), pp. 585-592. ISBN 9781466505094

ほか 2 冊

[産業財産権]

出願状況 (計 1 件)

名称: 走査型トンネル顕微鏡、観察画像表示方法  
発明者: 齋藤彰

権利者：JST  
種類：特許  
番号：特願 2012-221324  
出願年月日：2012 年 10 月 03 日  
国内外の別： 国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www-ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp/html/member/stuff/saito.html>

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

齋藤 彰 (SAITO AKIRA)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90294024

### (2)研究分担者

### (3)連携研究者