

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390065

研究課題名(和文) ナノメッシュ構造を利用した合金ナノ粒子の創製と耐熱性評価

研究課題名(英文) Formation of binary nanodots on nanomesh

研究代表者

柚原 淳司 (Yuhara, Junji)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10273294

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化バナジウムナノメッシュ表面上において、2種類の元素からなる合金ナノ粒子が作製できること、また、ナノ粒子の平均組成や大きさや数密度が制御可能であることもわかった。一方で、酸化バナジウムナノメッシュの耐熱性に問題があり、ナノ粒子の耐熱性評価に適していないことが明らかとなった。酸化バナジウムナノメッシュにかわる材料として、スズからなるナノメッシュ格子の創製研究と酸化セリウムからなるナノメッシュの作製と構造解析研究を行った。その結果、Ag(111)表面上においてスズが二次元の八ニカム格子を形成すること、Rh(111)表面上において酸化セリウム超薄膜がテンプレート構造を形成することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：It has been identified that binary nanoparticles are formed on vanadium oxide nanomesh. The composition and areal density of the particle is determined. On the other hand, it is shown that the thermal stability of the vanadium oxide nanomesh is poor. Therefore, growth of thermally stable nanomesh is investigated. The growth of Sn based honeycomb lattice on Ag(111) and cerium oxide nanomesh on Rh(111) is examined and its structure is identified to be nanomesh structure.

研究分野：表面界面制御工学

キーワード：セリウム酸化物超薄膜 スズ二次元八ニカム格子 テンプレート 原子配列

1. 研究開始当初の背景

従来のトップダウン加工技術であるリソグラフィ技術は、微細加工精度の限界が近づいている。一方で、リソグラフィ技術による微細加工は、大量生産に対して大きな課題がある。したがって、近年、ボトムアップ法による新しい加工技術が注目されている。固体表面上における結晶成長の制御は、大きさの制御が可能になりつつあるが、ナノ粒子の空間配列制御は難しい課題として残されている。最近、固体表面上のナノメッシュ構造をテンプレートとして利用することにより、大きさのそろった金属ナノ粒子を高密度で規則的に創製できることがわかってきた。本申請者はこれまでに、パラジウム表面上の酸化バナジウムナノメッシュを利用して、ビスマス、鉛、銀、銅、シリコン、ゲルマニウム等様々なナノ粒子を創製した。そこで、本研究課題では、酸化バナジウムからなるナノテンプレートを利用して、合金ナノ粒子を創製し、その結晶構造や電子状態の組成や大きさ依存性を明らかにし、さらに、配列制御した合金ナノ粒子の耐熱性についても明らかにすることを目的として研究を開始した。本研究課題により、合金ナノ粒子の構造や電子状態といった基礎物性が解明でき、希少金属の代替ナノ材料の開発のための基礎データを得ることを目指した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、合金ナノ粒子創製および耐熱性の評価のための耐熱性のナノテンプレートを開発することである。次に、開発した耐熱性ナノテンプレートを用いて合金ナノ粒子を創製する。創製した合金ナノ粒子の組成および構造を解明し、さらには耐熱性に関する基礎データを取得する。

3. 研究の方法

(1) 清浄化した金属表面上に室温にてバナジウムあるいはセリウムを一原子層程度蒸着し、酸素雰囲気中で加熱することにより、酸化セリウムおよび酸化亜鉛超薄膜を作製した。ここで、LEED法によりナノメッシュ超周期構造に由来する回折スポットを観察することにより、金属酸化物超薄膜の結晶周期性や均一性を調べた。次に、走査型トンネル顕微鏡 (STM) により、金属酸化物ナノメッシュの空間分布やナノメッシュやナノホールの大きさ、構造安定性を観察した。

(2) 固体表面上に作製した酸化バナジウムおよび酸化セリウムナノメッシュ上に、室温にてロジウム、白金及びパラジウムを一原子層程度蒸着した。その後、LEED法により回折スポットを観察することにより、金属酸化物ナノメッシュの結晶周期性が維持されているかどうか確認した。次に、

STM 法により蒸着した金属の空間分布を観察し、ナノ粒子が形成されたかどうか、空間分布やナノ粒子の種類を調べた。蒸着した原子の個数とナノ粒子の種類とその個数から、ナノ粒子当たりの構成原子数を評価した。また、X線光電子分光(XPS)法によりナノ粒子の化学結合状態に関して調べた。

(3)作製した合金ナノ粒子の熱的安定性を明らかにするために、試料を 300 で加熱し、合金ナノ粒子およびナノメッシュの熱的安定性を上述した STM-LEED-XPS 法による複合分析により調べた。

4 . 研究成果

Pd(111)表面上に作製した酸化バナジウムナノメッシュにパラジウム、ルテニウム、金、銀、銅、ニッケル、白金の7種類の金属を蒸着した。銅やニッケルは蒸着初期においてもナノメッシュエッジにてクラスターを形成し、ナノドット内へ収まることはなかった。金、銀、白金、パラジウム、ビスマスは、逆にナノメッシュエッジに吸着してクラスターを形成することなく、ナノドット内におさまり、ナノドットのみを形成した。なお、金原子が隣接するナノドットに浸入すると酸化バナジウムナノメッシュが破壊することが判明した。

酸化バナジウムナノメッシュ表面上において、2種類の元素からなる合金ナノ粒子が作製できること、また、ナノ粒子の平均

組成や大きさや数密度が制御可能であることもわかってきた。一方で、酸化バナジウムナノメッシュの耐熱性に問題があり、ナノ粒子の耐熱性評価に適していないことが明らかとなった。そこで、酸化バナジウムナノメッシュにかわる材料として、スズからなるナノメッシュ格子の創製研究と酸化セリウムからなるナノメッシュの作製と構造解析研究を行った。その結果、Ag(111)表面上において、スズが二次元の八ニカム格子を形成することを明らかにした。また、Rh(111)表面上において、酸化セリウム超薄膜がナノテンプレート構造を形成することがわかった。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

Lap Hong Chan and Junji Yuhara, Epitaxial growth and structure of monolayer cerium oxide films on Rh(111), Surf. Sci. 661, 74708 (2017) 査読有

J. Yuhara and Y. Shichida, Epitaxial growth of two-dimensional Pb and Sn films on Al(111), Thin Solid Films 616, 69 (2016) 査読有

J. Yuhara, D. Kato, T. Matsui, S. Mizuno, Structure of a zinc oxide ultra-thin film on Rh(100), J. Chem. Phys., 143, 174701 (2015) 査読有

Lap Hong Chan and Junji Yuhara, Growth

and structure of ultrathin cerium oxide films on Rh(111), J. Chem. Phys. 143, 74708 (2015) 査読有

J. Yuhara and T. Ako, Two-dimensional Pb-Sn alloy monolayer films on Ag(111), Appl. Surf. Sci. 351, 83 (2015) 査読有

[学会発表](計 14 件)

柚原淳司、「スタネンの創製と構造解析」, 日本物理学会第 72 回年次大会 シンポジウム「新しい単元素二次元層状物質の創製とその物性」, (2017 年 3 月 18 日) (招待講演)

柚原淳司、「スタネンの創製と電子構造」, SPRUC 顕微ナノ材料研究会・表面科学会放射光部会合同シンポジウム, (2017 年 3 月 2 日) (招待講演)

J. Yuhara, Formation of stanene on Ag(111) and Au(111), International Symposium on 2D Layered Materials and Art: Two Worlds Meet, Marseille, France (Mar 23rd - Mar 25th, 2016) (invited talk)

Junji Yuhara, Yuya Fujii, Masashi Nakatake, Lede Xian, Angel Rubio, Guy Le Lay, Formation of stanene on Ag(111), Symposium on Surface Science 2017, St. Moritz, Switzerland (March 5st - March 10th, 2017) (oral presentation)

Junji Yuhara, Yuya Fujii, Masashi Nakatake, Lede Xian, Angel Rubio, Guy Le

Lay, Formation of stanene on Ag(111): Combined study of LEED, AES, STM, PES, ARPES, RBS, and DFT calculation, Symposium on Surface and Nano Science 2017, Furano, Japan (Jan 11th - Jan 15th, 2017) (poster presentation)

柚原淳司、「金属表面上のスタネンの創製と構造評価」, 第 8 回岩澤コンファレンス「サステナブル社会のための最先端触媒化学・表面科学」, (2016 年 12 月 5 日) (招待講演)

L.H. Chan, J. Yuhara, Layer dependence of structure, composition, and chemical states of ultrathin cerium oxide film on Rh(111), The 23rd international Colloquium of Scanning Probe Microscopy, Japan (Dec 10th - Dec 12th, 2015) (oral presentation)

柚原淳司、「二次元合金の創製とヒューム・ロザリー則」, 平成 27 年度九州表面・真空研究会 (2015 年 6 月 13 日) (招待講演)

J. Yuhara, M. Yokoyama, T. Matsui, Two-dimensional alloy of immiscible metals on close-packed surfaces, Symposium on Surface Science 2015, Les Arcs, France (Mar 22nd - Mar 28th, 2015) (oral presentation)

J. Yuhara, M. Yokoyama, T. Matsui, Two-dimensional alloy of immiscible

metals on close-packed surfaces,
Symposium on Surface and Nano Science
2015, Furano, Japan (Jan 14th - Jan 18th,
2015) (oral presentation)

J. Yuhara, M. Yokoyama, T. Matsui,
Two-dimensional alloy of Pb-Sn monolayer
films on Ag(111), 7th International
Symposium on Surface Sciences and
Nanotechnology, Matsue, Japan (Nov 2nd-7th,
2014) (oral presentation)

L.H. Chan, J. Yuhara, Structure of
cerium oxide film on Rh(111) studied by
STM, LEED, XPS, and DFT+U, 7th
International Symposium on Surface
Sciences and Nanotechnology, Matsue,
Japan (Nov 2nd-7th, 2014) (oral
presentation)

J. Yuhara, D. Kato, T. Matsui, S. Mizuno,
Structural analysis of ultra-thin zinc
oxide film on Rh(100), Symposium on
Surface Science 2014, St. Christoph,
Austria (Mar 9th - Mar 15th, 2014) (oral
presentation)

J. Yuhara, D. Kato, T. Matsui, S. Mizuno,
Combined *ab initio* and LEED I-V study of
ultra-thin zinc oxide film on Rh(100),
Symposium on Surface and Nano Science
2014, Furano, Japan (Jan 15th - Jan 18th,
2014) (oral presentation)

〔その他〕

ホームページ等

<http://yuhara.nucl.nagoya-u.ac.jp>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

柚原 淳司 (YUHARA JUNJI)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号 : 10273294