

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03522

研究課題名(和文) 超高真空TEM-AFMを用いた清浄な原子スケール金属接点力学特性の解明

研究課題名(英文) A study of mechanical property of clean metal atomic contacts by UHV-TEM-AFM method

研究代表者

大島 義文(Oshima, Yoshifumi)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

研究者番号：80272699

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：水晶振動子の共振周波数シフトを用いた力計測を組み込んだTEM-AFMホルダーを設計・開発し、金ナノ接点のヤング率について直径依存性を明らかにした。この力計測法は、水晶振動子の高い共振周波数、および、高いバネ定数を活用することで、極めて小さな振幅でも原子スケールの力の傾きを計測できた。信号ノイズの対策を行うことで、約6N/mの分解能で力の傾き(つまり、等価バネ定数)を計測できる。また、振動子の振幅が約80pmと小さいため、力計測と同時に原子分解能像を得ることも可能であった。解析より、金ナノ接点のヤング率は、直径10nm以下になると徐々に低下することを定量的に明らかに出来た。

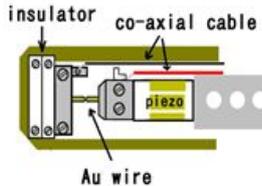
研究成果の概要(英文)：We designed and developed TEM-AFM holder, which can measure atomic-scale force using resonance frequency shift of quartz crystal resonator in order to clarify the dependence on Young's modulus of gold nano-contact. In this force measurement method, by utilizing the high resonance frequency and the high spring constant of the quartz resonator, it is possible to measure the atomic scale force gradient even with extremely small amplitude of the resonator. By reducing signal noise, it is possible to measure the force gradient (that is, the equivalent spring constant) with a resolution of about 6 N/m. In addition, since the amplitude of the oscillator is as small as about 80 pm, it is possible to acquire atomic resolution image simultaneously with force measurement. From the analysis, it is possible to quantitatively clarify that the Young's modulus of the gold nano-contact gradually decreases as the diameter becomes 10 nm or less.

研究分野：表面物性

キーワード：透過型電子顕微鏡 水晶振動子 金属ナノ接点 力学的性質

1. 研究開始当初の背景

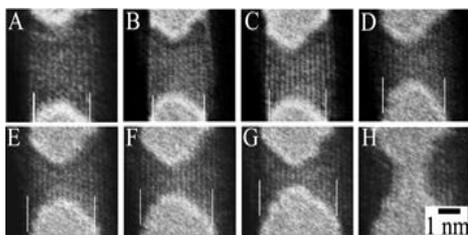
我々は、金属接点のサイズが原子スケールになると電気伝導コンダクタンスが量子化されるという報告 [J.I. Pascual, PRL (1993)など] に触発され、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、金属接点の原子配列とコンダクタンスの関係を探る先駆的研究を続けてきた。超高真空 TEM に組み込むことができる小型走査型トンネル顕微鏡 (STM) ホルダーを独自に開発し (図(1)参照) [Y. Oshima, Surf. Sci. (2003)]、電極間に形成される金属接点の構造とコンダクタンスに関する多くの知見を得てきた。例えば、



図(1)小型 STM ホルダー

金の場合、[110]方位に伸ばした接点は、直径が約 1nm 以下になるとコンダクタンスが量子化される (バリスティック状態) [Y. Kurui, PRB (2009)]。一方、[111]や[001]方位に伸ばした接点では、顕著な量子化は現れなかった [Y. Oshima, JPSJ(2010)]。これらの観察・測定結果は、原子スケール接点のコンダクタンスが原子配列に敏感であることを明瞭に示している。

このような実験の中で、金結晶を[111]方位にゆっくりと引っ張ると、弾性変形と塑性変形を周期的に繰り返しながら接点が細くなる不可思議な現象を観察した (図(2))。この周期は (111)面間隔に相当する 0.24nm であり、0.24nm 引っ張る毎に新たな(111)面が導入され緩和するという周期的な弾性塑性変形が起きていることを見出した [Y. Oshima, JPSJ(2010)]。これは、原子スケール接点の長さが 2-3 nm であることを考慮すると、(111)面間隔が最大約 10% 近く弾性変形することを意味する。これは従来の弾性論では説明できない。原子スケールの金属接点に特有の力学現象が発現していると結論した。

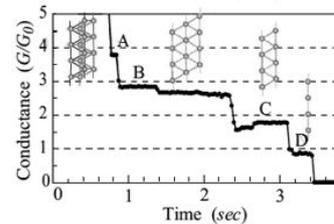


図(2) 金[111]接点の TEM 像. 金接点を引張り(A-G)、切断した(H)。

比較的安定に存在する金「単」原子接点は、STM と AFM を組み合わせた装置等を用いて精力的に調べられており、その結合力がバルク結晶の約 2 倍大きい (およそ 1.5

nN) と報告されている [Rubio-Bollinger, PRL (2004) など]。しかしながら、2 原子列以上の太い接点については、その結合力、あるいは、弾性係数といった力学的特性が計測されていない。この理由として、接点の原子配列、つまり、引っ張る方向に依存してその力学的特性が異なることが挙げられる。我々も、STM プローブで引っ張る方向を[110]、[111]、[001]と変えることで、金接点の弾性 - 塑性変形プロセスが異なることを観測している。AFM などを用いた力学特性の測定では、引っ張っている方向がわからないため (制御できないため) 一貫した結果が得られなかったと推測する。

我々は、図(3)のように 4 原子列、3 原子列、2 原子列からなる金接点それぞれ 4, 3, 2  $G_0$  ( $=2e^2/h$ ; コンダクタンス量子数) (Y. Kurui, PRB (2008)) のコンダクタンスを持つことを明らかにしている。しかし、このような量子接点の力学的特性は明らかにされていない。



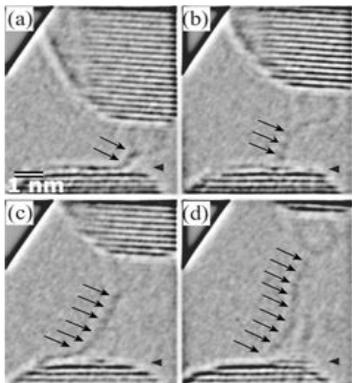
図(3) 4, 3, 2 原子列接点のコンダクタンス変化

2. 研究の目的

本研究では、超高真空透過型電子顕微鏡 (TEM) に組み込める小型原子間力顕微鏡 (AFM) ホルダーを開発する。これを活用して、弾性 - 塑性変形での原子スケール金属接点の原子配列や印加応力の変化を逐次観察して弾性定数と破断応力を求め、その特異な力学的性質を解明する。原子スケール金属接点の力学的性質は古典的弾性論では説明できていない。その一つ、金原子 1 個からなる「単」原子接点の結合力はバルク結晶の約 2 倍との報告がある。また、我々は原子スケール金属接点の引張り過程を TEM 観察し、通常では得られない周期的な弾性 - 塑性変形を見出した。但し、金属接点の物性は炭素などの付着で大きく変化することがわかっている。そこで、世界的にも稀な我々の「超高真空」透過型電子顕微鏡を用いて、清浄な接点の力学を調べる。

汎用透過型電子顕微鏡を用いた原子スケール金属接点の研究は、原子配列を直接明らかにできるため、大きな成果を挙げている [例えば、T. Kizuka らのグループ, PRB(2005)]。しかし、この手法には大きな課題がある。通常の透過型電子顕微鏡は、およそ  $10^{-5}$  Pa 程度の真空である。高分解能

観察の場合、原子スケール接点に照射している電子線密度が高いため、この程度の真空度では観察時間内に炭素などが接点に付着する。一方、「不純物」が接点の原子間結合に大きな影響を及ぼすことは理論的にも示唆されており [例えば、Novaes, PRL(2006)]、我々もそれを示す観察結果を得ている [Y. Oshima, PRB(2010)]。図(4)は、炭素が付着した金接点を引っ張り上げた時の TEM 像であり、金原子が炭素にアシストされ数珠つなぎに引っ張り出されている様子を示す。このような数珠つなぎの原子鎖は清浄な状態では存在しない。

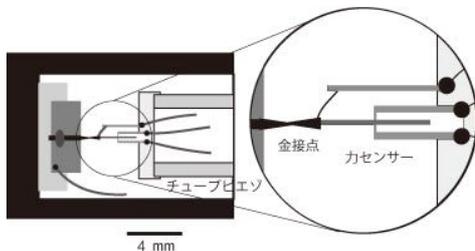


図(4) カーボン原子でアシストされた金原子鎖の TEM 像。矢印は、金原子を示す。

本研究では、「超高真空」透過型電子顕微鏡を用いることで、清浄な原子スケール接点の物性を明らかにするところに意義がある。

### 3. 研究の方法

本研究で最も重要なことは、原子スケール接点に働く力を正確に計測することである。そこで、水晶振動子の共振周波数シフトから金接点のバネ定数を求める手法を取り入れた TEM-AFM ホルダーを設計・開発する(図(5))。最適な機械設計、測定可能な力の範囲・感度、測定の安定性などを比較し、微弱な力の計測法を確立する。



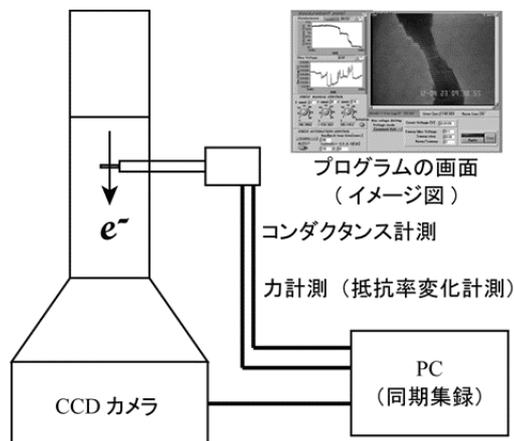
図(5) TEM-AFM ホルダーの試料台、および、力センサーや金接点近傍の模式図

力センサーは、縦振動モードの商用水晶振動子(共振周波数 1MHz)である。あらかじめこのセンサーの先端に鋭利な円錐状のタングステンチップ(直径 0.1mm、高さ 0.3mm)を接着し、電気配線を施す。このセンサーを、 piezoelectric チューブに取り付けた

台に垂直に取り付ける。金接点は、先端を尖らせた金ワイヤをこのタングステンチップに接触するまで近づけ、銀ペーストで固定することで得る。このときのセンサーの共振振動数シフト量から、力センサーに接続した材料のバネ定数を得ることができる。なお、この時の振動振幅は、約 80pm 以下とできるため、測定中の TEM 像観察に影響がないと予測している。

引っ張り過程の弾性・塑性変形を連続的に観察するため、接点を引っ張る向きや速度を任意に制御でき、かつ、刻々と変化する接点の TEM 像と同期をとりながらコンダクタンスや力を計測できるシステムを構築する。

以前、同じ超高真空透過型電子顕微鏡(日本電子製 JEM-2000FXV)に組み込める小型 STM ホルダーを開発した。その際、顕微鏡像、バイアス電圧、電流などの同期をとって測定・集録ができ、かつ、チューブ piezoelectric の制御なども同時に行えるプログラムを LabView を用いて開発した [Y. Kurui, JPSJ (2007)]。このプログラムを参考に、小型 AFM ホルダーのための制御プログラムを LabView を用いて作製する。測定システム全体の概要を図(6)に模式的に示す。



図(6) 計測システムの模式図(挿入はプログラム画面のイメージ図)

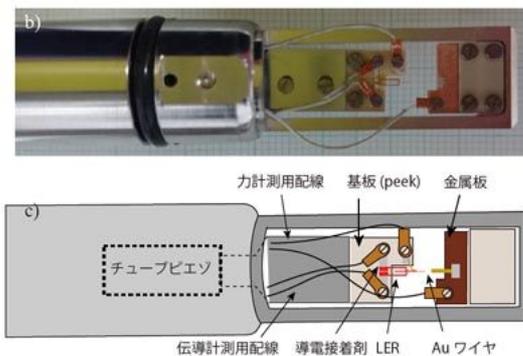
### 4. 研究成果

図(7)は、開発した TEM-AFM ホルダーの写真と模式図である。2つの電極のうち一つは固定電極であり、もう一つはマイクロメーターを用いた粗動とチューブ piezoelectric を用いた3方向の微動ができる電極となっている。Au ナノ接点は、固定電極と力センサーの水晶振動子先端間に作製することができる。また、この Au ナノ接点には、電圧を印加して電流を計測することが出来るようになっている。

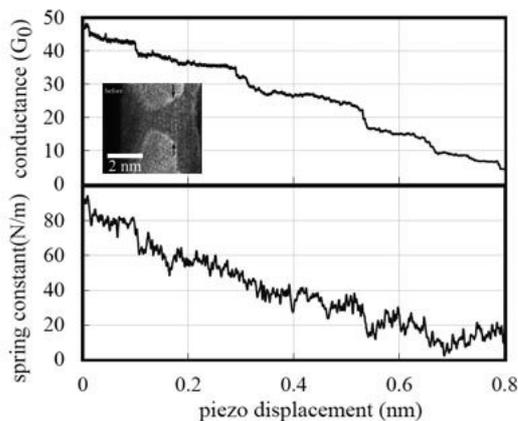
図(8)は、典型的な実験結果である。挿入は、金ナノ接点の TEM 像である。上のグラフは、金ナノ接点を piezoelectric チューブを用いてゆっくりと引っ張る過程におけるコンダクタンス変化であり、下のグラフは、金ナ

ノ接点の等価バネ定数である。等価バネ定数,  $k_{ts}$  は、 $k_{ts} = 2K * f/f_0$  から得ることが出来る。ただし、 $K$  は、振動子の等価バネ定数、 $f$  は、周波数のシフト分、 $f_0$  は、振動子の固有振動数である。等価バネ定数,  $k_{ts}$  の測定精度は、主に測定系周りの環境によるノイズに依存するため、信号線をガードするラインの取り方などの工夫するという対策を行い、最終的に等価バネ定数の分解能約 6N/m 程度を達成できた。これまでに金単原子接点の等価バネ定数が 10-20N/m と報告されており、この力計測法は、目的とするナノ接点の機械的特性を得るのに十分な分解能をもっている。

直径 10nm 以下になると、金ナノ接点のコンダクタンスの値は、最も細くなった部分の断面積にほぼ比例することが知られている(シャープの公式)。図(8)にて、コンダクタンスが階段状に変化する瞬間は、塑性変形によって最も細くなった部分がさらに細くなったことに対応する。この最も細くなった部分の塑性変形に応じて、等価バネ定数も変化する。しかし、等価バネ定数は、コンダクタンスが階段状に変化しているところ以外でも変化していることがわかる。これらは、最も細くなった部分以外で起きている変化(必ずしも塑性変形とは言えない)によるものである。



図(7) 開発した TEM-AFM ホルダーの写真と模式図



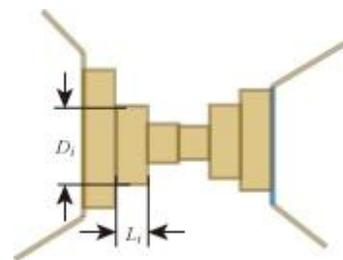
図(8) 引っ張り過程における Au ナノ接点のコンダクタンス変化とバネ定数変化挿入は、Au ナノ接点の TEM 像

開発した TEM-AFM 法を用いることで、金ナノ接点の等価バネ定数とそれに対応する構造を TEM 像から把握できる。ここから、接点の直径(サイズ)に依存していると考えられるヤング率を得ることを試みた。

図(9)は、ヤング率の直径依存性を明らかにするために考えたスライス・モデルである。このモデルでは、スライスが円筒であること、そして、ヤング率がスライスの直径に依存していることを仮定している。実験で得られる等価バネ定数との関係は以下のようになる。

$$\frac{1}{k_{ts}} = \sum_i \frac{L_i}{Y_i * \pi(D_i/2)^2}$$

この式で、測定された等価バネ定数に最も

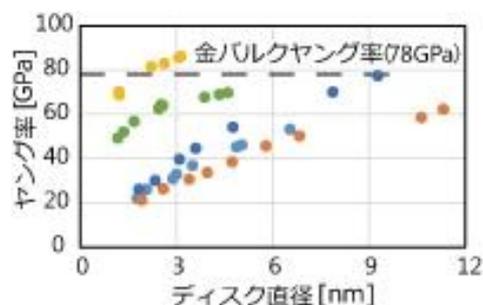


図(9) スライス・モデルの模式図。金ナノワイヤの形状を円筒の積み重ねで表現する。i 番目のスライスの直径を  $D_i$ 、厚さを  $L_i$ 、ヤング率を  $Y_i$  とする。

大きな影響を与えるのは、スライスの直径が最も小さいスライスの項、すなわち、最も細くなった部分に対応するスライスの等価バネ定数であることがわかる。

このことから、等価バネ定数が階段状に変化する差分から、その時の最も細くなった部分の等価バネ定数を求めることができるため、その直径とヤング率の関係を明らかにすることができる。

図(10)は、実験より得られた金ナノ接点におけるヤング率の直径依存性である。データにバラつきが見られるが、直径が約 10nm 以下になると、ヤング率が金バルク結晶の値から徐々に低下する傾向があることが明らかになった。なお、詳細な解析によって、このバラつきは、スライスが円筒であると仮定したことから生じていることがわかった。具体的には、接点の断面は必ずしも真円でないということである。



図(10) ヤング率の直径依存性

## 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9件)

- (1) M. E. Schmidt, X. Zhang, Y. Oshima, L. T. Anh A. Yasaka, T. Kanzaki, M. Muruganathan, M. Akabori, T. Shimoda and H. Mizuta, "Interaction study of nitrogen ion beam with silicon", 査読有, J. Vac. Sci. & Tech. B 35, 03D101 (2017). [dx.doi.org/10.1116/1.4977566](https://doi.org/10.1116/1.4977566)
- (2) T. P. Mishra, M. Koyano and Y. Oshima, "Detection of large thermal vibration for Cu atoms in tetrahedrite by high-angle annular dark-field imaging", 査読有 Appl. Phys. Express 10, 045601 (2017). [doi.org/10.7567/APEX.10.045601](https://doi.org/10.7567/APEX.10.045601)
- (3) S. Kim, W. Cho, X. Zhang, Y. Oshima and J. Wook Choi, "A stable lithium-rich surface structure for lithium-rich layered cathode materials", 査読有 Nature Communications 7, 13598 (2016). [dx.doi.org/10.1038/ncomms13598](https://doi.org/10.1038/ncomms13598)
- (4) X. Zhang and Y. Oshima, "Atomic resolved Phase Map of monolayer MoS<sub>2</sub> retrieved by Spherical Aberration-Corrected Transport of Intensity Equation", 査読有 Microscopy 65, 422-428 (2016) [doi.org/10.1093/jmicro/dfw026](https://doi.org/10.1093/jmicro/dfw026)
- (5) J. Lim, S. Lee, K. Suzuki, K. Kim, S. Kim, S. Taminato, M. Hirayama, Y. Oshima, K. Takayanagi and R. Kanno, "Synthesis, structure and electrochemical properties of novel Li-Co-Mn-O epitaxial thin-film electrode using layer-by-layer deposition process", J. Power Sources 279, 502-509 (2015). 査読有 [doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.152](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.152)

〔学会発表〕(計41件)

- (1) 石塚慧介、村上拓、大島義文、富取正彦、新井豊子、「金接点弾性のシングルナノスケールでの特異的寸法依存性」、日本物理学会第73回年次大会、2018年3月24日、東京理科大学野田キャンパス(千葉)
- (2) 石塚慧介、村上拓、大島義文、富取正彦、新井豊子、「シングルナノスケールにおける金接点弾性の寸法効果」、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年3月19日、早稲田大学(東京)
- (3) K. Mizutani, X. Zhang, M. Schmidt, M. Muruganathan, H. Mizuta and, Y. Oshima, "Fabrication of Suspended Graphene Nanoribbons Device", 2017年応用物理学会秋季学術講演会、2017年9月7日、福岡国際会議場(福岡)
- (4) K. Ishizuka, T. Murakami, Y. Oshima, M.

Tomitori, T. Arai, "Young's Modulus of Au nanocontacts measured by FM-AFM under TEM observation", 2017年応用物理学会秋季学術講演会、2017年9月6日、福岡国際会議場(福岡)

- (5) 石塚慧介、村上拓、大島義文、富取正彦、新井豊子、「TEM-FM-AFM法による金ナノ接点のヤング率測定」、2017年真空・表面科学合同講演会、2017年8月19日、横浜市大金沢八景(横浜)
- (6) 村上拓、橋本遼太、石塚慧介、長井馨、大島義文、富取正彦、新井豊子、「周波数変調原子間力顕微鏡法を応用した金ナノ接点の力学的特性の解析」、日本物理学会第72回年次大会、2017年3月17日、大阪大学豊中キャンパス(大阪)
- (7) 石塚慧介、村上拓、橋本遼太、大島義文、富取正彦、新井豊子、「周波数変調原子間力顕微鏡を組み込んだ透過型電子顕微鏡による金ナノ接点の力学構造特性の同時測定」、2016年真空・表面科学合同講演会、2016年12月1日、名古屋国際会議場(名古屋)
- (8) 張曉賓、岩下晋也、シュミットマレク、ムルガナタンマノハラン、水田博、大島義文、「カーボンチェン形成過程のその場TEM観察」、2016年真空・表面科学合同講演会、2016年11月29日、1Ea03、名古屋国際会議場(名古屋)
- (9) Y. Oshima, "Operando TEM Observation of Lithium Ion Battery" Annular meeting of Chinese Electron Microscopy Society, 13rd Oct. 2016, Tianjin (China)
- (10) 石塚慧介、村上拓、橋本遼太、大島義文、富取正彦、新井豊子、「周波数変調原子間力顕微鏡を組み込んだ透過型電子顕微鏡による金ナノ接点の力学特性の計測」、日本物理学会 2016年秋季大会、2016年9月15日、金沢大学(金沢)
- (11) 村上拓、橋本遼太、石塚慧介、大島義文、富取正彦、新井豊子、「金ナノ接点の電気的・力学的特性の同時測定およびその解析」、日本物理学会 2016年秋季大会、2016年9月15日、金沢大学(金沢)
- (12) Y. Oshima, S. Lee and K. Takayanagi, "Operando EELS study of lithium transport mechanism in cathode during fast charge", 20th International Vacuum Congress, 24th August 2016, Busan (Korea)
- (13) Y. Oshima, S. Lee, K. Suzuki, R. Kanno, E. Hosono, H. Zhou and K. Takayanagi, "Operando TEM observation of lithium ion battery", 20th International Vacuum Congress, 23rd August 2016, Busan (Korea)
- (14) K. Ishizuka and Y. Oshima, "In-situ TEM observation of jump-to-contact at gold nano-gap", 20th International Vacuum Congress, 23rd August 2016, Busan (Korea)
- (15) 村上拓、橋本遼太、石塚慧介、大島義文、富取正彦、新井豊子、「FM-AFMを用い

- た金ナノ接点の電氣的・力学的特性の測定」日本顕微鏡学会第72回学術講演会、2016年6月16日、仙台国際センター(仙台)
- (16) 張曉賓, 岩下晋也, Schmidt Marek, Muruganathan Manoharan, 水田 博, 大島義文, 「グラフェンナノリボンの構造観察と電気伝導の同時計測」日本顕微鏡学会第72回学術講演会、2016年6月15日、仙台国際センター(仙台)
- (17) 石塚慧介, 大島義文, 「TEM-STM法によるJump to Contact形状依存性の解明」日本顕微鏡学会第72回学術講演会、2016年6月14日、仙台国際センター(仙台)
- (18) Y. Oshima, "Operand Transmission Electron Microscope Observation of Lithium Ion Battery -What happened during the Operation", The 11th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC11), 26th May 2016, Phuket (Thailand) (招待講演)
- (19) Y. Oshima, "Operando TEM Observation of Lithium Ion Battery", The 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC5), May 11<sup>th</sup> May 2016, ウィンク愛知(名古屋)招待講演
- (20) 橋本遼太, 村上拓, 新井豊子, 石塚慧介, 大島義文, 富取正彦, 「電気伝導と力学特性の同時測定による金ナノ接点の原子配列の考察」, 第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月22日、東京工業大学(東京)
- (21) 石塚慧介, 大島義文, 「金ナノギャップ接触プロセスにおける形状依存性」, 日本物理学会第71回年次大会、2016年3月20日、東北学院大学(仙台)
- (22) 大島義文, 橋本遼太, 石塚慧介, 村上拓, 新井豊子, 富取正彦, 「長辺水晶振動子力学センサーを取り付けた透過型電子顕微鏡ホルダーの開発」, 日本物理学会第71回年次大会、2016年3月20日、東北学院大学(仙台)
- (23) 橋本遼太, 新井豊子, 大島義文, 富取正彦, 「金ナノ接点の電気伝導と力学特性の同時測定」, 35回表面科学学術講演会、2015年12月3日、つくば国際会議場(つくば)
- (24) 村上拓, 橋本遼太, 石塚慧介, 大島義文, 富取正彦, 新井豊子, 「金ナノ接点の力学的・電氣的特性の同時測定法の検討」日本物理学会北陸支部定例学術講演会2015年11月28日、金沢大学(金沢)
- (25) Y. Oshima, S. Lee and K. Takayanagi, "Operand TEM observation of Lithium Ion Nano-Battery", 2nd East-Asia Microscopy Conference, 25th Nov. 2015, 姫路商工会議所(姫路)
- (26) X. Zhang and Y. Oshima, "Phase Map of a Single MoS2 Sheet Retrieved by Aberration Corrected Transport of Intensity Equation", 2nd East-Asia Microscopy Conference, 25<sup>th</sup> Nov. 2015, 姫路商工会議所(姫路)
- (27) Y. Oshima, "In-Situ TEM Observation of Electrochemical Process", 2nd East-Asia Microscopy Conference, 25th Nov. 2015, 姫路商工会議所(姫路)
- (28) 橋本 遼太, 新井 豊子, 大島義文, 富取正彦, 「長辺振動水晶振動子を力学センサーに応用した金ナノ接点の力学・電気伝導特性の同時計測」, 第76会応用物理学会秋季学術講演会、2015年9月13日、名古屋国際会議場(名古屋)
- (29) X. Zhang, Y. Oshima, "Atomic Resolved phase Map of MoS2 Monolayer Sheet Retrieved by Spherical Aberration Corrected Transport of Intensity Equation" Microscopy and Microanalysis 2016, 4<sup>th</sup> August 2016, Portland (USA)
- (30) 張曉賓, 大島義文, 「収差補正 TIE 法を用いた2硫化モリブデンシートの原子分解能位相像」日本顕微鏡学会第71回学術講演会、2015年5月13日、13amB\_11-07、京都国際会議場(京都)
- 〔図書〕(計0件)  
〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)  
〔その他〕  
ホームページ等  
なし
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
大島 義文 (Yoshifumi Oshima)  
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授  
研究者番号: 80272699
- (2) 研究分担者  
なし
- (3) 連携研究者  
なし
- (4) 研究協力者  
富取 正彦 (Masahiko Tomitori)  
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授
- 新井 豊子 (Toyoko Arai)  
金沢大学・数物科学系・教授
- 石塚 慧介 (Keisuke Ishizuka)  
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・博士後期課程1年