

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2011～2015

課題番号：23540363

研究課題名(和文) 二次非線形光学効果を用いた凝集し修飾された単結晶上原子ステップの機能の研究

研究課題名(英文) Second order nonlinear optical study of bunched and decorated atomic steps on single crystal surfaces

研究代表者

水谷 五郎 (Mizutani, Goro)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授

研究者番号：30183958

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：MgO(210)ファセット面上にPtを斜め蒸着し、線幅2nm間隔7nmのPtナノワイヤ列の製作に成功した。このワイヤ列のSHGは、7nmの線幅のPtナノワイヤよりも強度が数10倍強く、その原因としてワイヤ内電子の量子閉じ込め効果を推測した。MgO(210)ファセット面上にPdを斜め蒸着した膜の透過電顕像はナノワイヤの長さの方向に長いモアレ構造を示した。またステップ構造を持つTiO₂上にAuを蒸着した膜の製作に成功した。現在これらの試料のSHG応答を計測している。またクロム薄膜に加工したナノホール列のSHG応答、Siステップ表面上のHのSFG応答から表面上のマイクロ構造を担った重要な情報を得た。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in depositing Pt nanowire array of 2nm wirewidth and 7nm periodicity by shadow deposition on MgO(210) faceted templates. The SHG intensity from this Pt nanowire array is several tens of times stronger than that of wirewidth of 7nm. We guess one of the candidate origin of this SHG enhancement is the quantum confinement effect of the electron in the nanowire structure. We also observed moire structure in the TEM image of Pd nanowires on the MgO(210) facet. We have also succeeded in making a Au/stepped TiO₂(320) sample. We are now measuring the SHG response from these samples. We have also obtained interesting microscopic information from nanofabricated structures on Cr films and hydrogenated stepped Si(111) surfaces.

研究分野：表面界面光物性物理学

キーワード：ナノワイヤ 白金 金 TiO₂ SHG SFG

1. 研究開始当初の背景

固体表面の原子配列の欠陥が表面の化学的特性を大きく左右することは経験的に知られている。しかし、個々の欠陥の化学的特性を分離することは難しく、欠陥の種類別の化学的特性、触媒活性、電子準位は未解明の点が多い。本研究では、欠陥の1カテゴリである表面ステップに注目してそれを整列させ修飾し、その電子振動スペクトルを二次の非線形光学効果(SHG,SFG)を用いて選択的に測定解析することができる。表面欠陥は点欠陥が代表的であるが、表面ステップは、点欠陥よりも構造の自由度が少なく、実験的理論的により規定しやすい。従って、ステップは欠陥の性質を一般的に解明するためのよいスタート対象である。表面ステップを観測するための手法開発は、触媒現象、結晶成長、を初めとしたマテリアル創成法の発展に大きく寄与する。

本研究で試料として注目する TiO_2 上に担持した Au は、CO の酸化、水素分子の解離、プロピレンのエポキシ化の触媒として注目されている(Haruta et al, J. Catal. **115**, 301('89))。最近 CO の酸化においてその TiO_2 と Au と気相の三者の接する接合境界線が活性を有するという説が Haruta らによる反応速度の粒子径依存性の測定結果より提案された。従って触媒活性のメカニズムを解析する観点から言うと、 TiO_2/Au /気相接合境界線の電子準位の情報は非常に重要である。この電子準位がそれぞれの単体のものでどう異なるのか、そしてそれが反応の進行によってどう変化するかがわかれば、この触媒の活性のメカニズムの解明は大いに進む。本研究では、この探索に二次の非線形効果を適用する。ステップなどの二次の非線形効果の分光や顕微鏡観察の豊富な実績を有しているのは世界でも研究代表者らのみと言ってよく、研究代表者らにしかできない研究である。

2. 研究の目的

高指数単結晶表面に整列した原子ステップの電子準位、構造、化学的活性、吸着特性の互いの関連性を解明する実験的な手法を、二次の非線形光学分光法・顕微鏡法を用いて開発する。特にCO酸化の活性を伴うと考えられる、ステップを持つ TiO_2 上の Au ナノワイヤ、基板及び気相との境界線上の電子準位を明らかにする。そして触媒動作中の電子準位の変化を選択的に検出して活性の起源を求め。また要素試料 Au, TiO_2 および蓄積が豊富なモデル試料 Si の高指数面上にて整列した原子ステップを表面処理によってパンチングさせ、それに伴って起こる表面電子準位、吸着特性や化学的活性の変化と表面構造の関係、およびそれら材料の複合化の効果を見出す。

3. 研究の方法

- (1) 本研究の目的に特化した装置として、結晶上のパンチした原子ステップに金属ナノワイヤを堆積させる真空装置中の基板高角度傾斜機構の構築、原子ステップの電子エネルギースペクトルを選択的に観察するための光和周波分光・顕微鏡の二重共鳴観察機構の構築を行う。
- (2) ステップパンチした TiO_2 単結晶上に金のナノワイヤを製作し、ナノワイヤと基板の境界線の電子準位を観察する。 $\text{CO}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ を吸着させて境界線の電子準位の変化をモニターし、金ナノ触媒の動作を直接観察する。第一原理計算との比較により、触媒機能の起源を特定する。
- (3) 要素物質である TiO_2, Au のそれぞれのステップ表面の反応性を、光和周波分光、顕微鏡法で計測し、(2)の理解を補強する。理想的な例としてステップパンチした Si(111)面を水素終端しその電子状態、振動状態も探り本研究テーマの理解のモデルとして確立する。他の類似例として、 MgO 上の Pt や Pd のナノワイヤ、Cr 薄膜上のナノホールを製作し、それらの非線形光学応答を計測して、ナノ構造の総合的な理解につなげる。

4. 研究成果

本研究の最も重要なテーマである、ステップ構造を持つ TiO_2 上に Au を蒸着した膜の製作に成功した。 $\text{TiO}_2(320)$ 表面を空气中で 700 度 C の環境で 60 分間 3 回アニールし、AFM を用いてこれらがおおよそ 0.3nm (おおよそ 1 原子層) の規則的なステップ構造を持っていることを確認した。その次にこの基板上に Au の薄膜を 2nm、室温で蒸着した。本成果報告書を提出する時点で、これらの試料の SHG 応答を計測している。図 2 に計測した SHG 強度の例を、図 1 にその際の試料の回転角度の定義を示す。なお、本実験結果は研究終了時には未だ暫定的なものであり、研究終了後も測定を続けてより精密なものにする予定である。

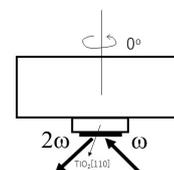


図 1 Au/ $\text{TiO}_2(320)$ 試料の回転角度ゼロ度の定義配置

図 2 を見ると、 TiO_2 バルクの結晶軸が SHG 観測配置の入射面内に入る、0 度と 180 度の配置において、SHG は異方的な強度を示している。このことは、金と $\text{TiO}_2(320)$

表面上のステップとの正に界面のところから、非線形光学応答が得られたことを示している。今後、このシグナルの入射エネルギー依存性などを計測すると興味深い情報がえられると考えられる。

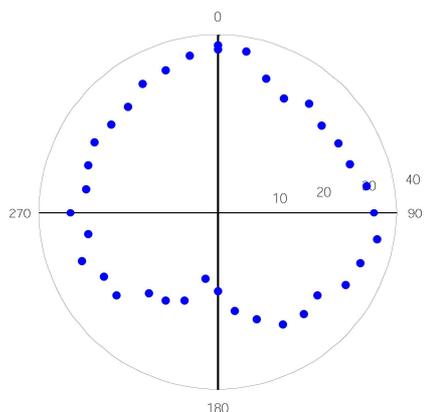


図2 Au/TiO₂(320)面からの SHG 強度の方位角依存性。
偏光配置は P 入射 P 出射である

なおまた、要素物質として、TiO₂(110)単体の表面のバンチした原子ステップの SHG 時間分解応答の計測を行った。その結果ステップから起因する SHG の過渡応答が観測され、その時定数は 100ps 程度と決定された。第一原理計算により求めた表面電子準位をもとに、この応答は局所的な空間電荷の移動の時定数を反映していると結論づけた。

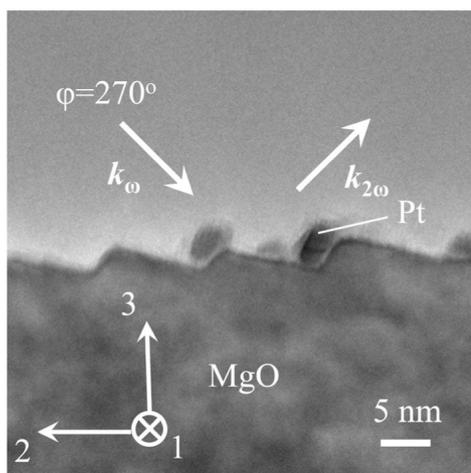


図3 MgO(210)面上にできた 2nm の線幅の Pt ナノワイヤ

MgO(210)面上に Pt を斜め蒸着し、線幅 2nm 間隔 7nm の Pt ナノワイヤ列の製作に成功した。このナノワイヤの断面像を透過電顕で観察した像を、図 3 に示す。さらに図 4 に示すように、このワイヤ列の SHG は、7nm の線幅の Pt ナノワイヤよりも強度が数 10 倍強いことがわかった。その原因としてワイ

ヤ内電子の量子閉じ込め効果を推測した。なおまた、MgO(210)ファセット面上に Pd を斜め蒸着した膜の透過電顕像はナノワイヤの長さの方向に長いモアレ構造を示した。

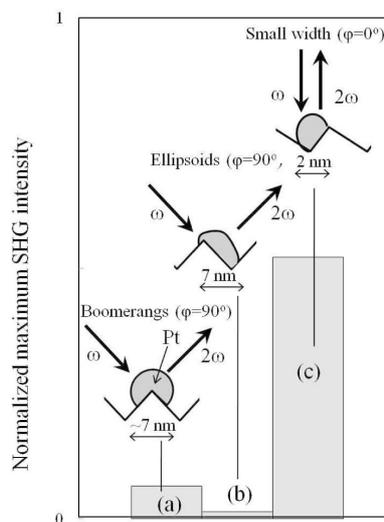


図4 ブーメラン型断面形状、7nm の線幅、2nm の線幅の Pt ナノワイヤからの SHG 強度

Cr 薄膜上に図 C に示すようなナノサイズホール構造列を加工した。手法としては電子ビームによる描画とエッチングの組み合わせを用いた。V 字形のナノホールのライン幅 W は 50nm、腕の長さ L は、2W、3W、4W のものを製作した。また V 字形の開き角度は 60 度、90 度、120 度のものを製作した。Cr の膜厚は 15nm であるが、そのどこの深さまでホールが達しているかは決めることができなかった。

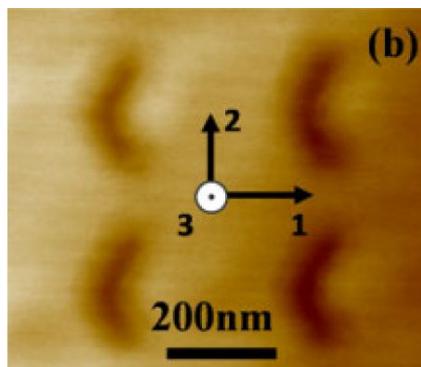


図5 クロム薄膜上に加工したナノ構造列の例。

この試料の SHG 応答は、ナノホール形の対称性を反映した Cs 対称のパターンを示した。図 6 にその一例を示す。また、これらの SHG パターンは、Cr の表面の双極子の非線形効果ではなく、バルク電子の電機四重極子応答をしたモデルで計算して、W,L,開き角度依存性が説明できることがわかった。

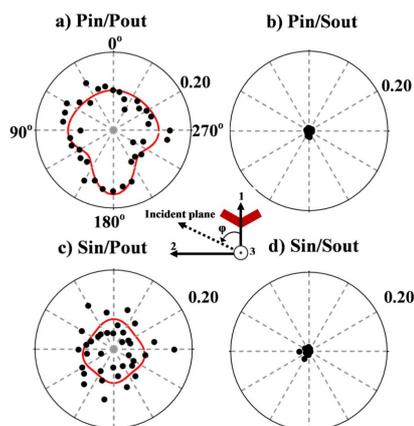


図 6 L=3W,W=50nm,V 字の角度 90 度のナノホール列の SHG の方位角依存性。

Si(111)基板を[-1-12]方向に 9.5 度ミスカットしたステップ表面を水素で終端したステップものの SFG 応答を得た。Morin らの既存の論文[1]では、水素終端に化学エッチング法を用いたものがあるが、本研究では Si 表面を超高真空中で正常化したのちに、600 度 C において水素分子ガス(3.5Torr)にさらすことによって終端を行った。

SFG スペクトルにおいては、Si(111)テラスにおけるステップにおける水素の振動である A モード(2082cm⁻¹)以外に、ステップモードである C₁ モード(2094cm⁻¹)が観測された。この結果は Morin らによるスペクトルにおいてステップモードの C₂, C₃ モードが観測されたという結果と異なっている。このことは、水素終端のしかたによって、ステップにおける水素の振動が異なることを示しており、またステップにおける原子レベルの構造が異なることを示しているが、詳しい解析は将来の課題である。

[1] M. Morin et al., Journal of Chemical Physics, 1992. **96**, pp. 6203-6212.

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 11 件)

- (1) N. K. Quang, Y. Miyauchi, G. Mizutani, M. D. Charlton, R. Chen, S. Boden, and H. Rutt, “Optical second harmonic generation from V-shaped chromium nanohole arrays”, Jap. J. Appl. Phys. 53 巻, 査読有, (2014) 02BC11-1-5.
- (2) S. Z. N. Demon, Y. Miyauchi, G. Mizutani, T. Matsushima, and H. Murata, “Optical second harmonic generation phase measurement at interfaces of some organic layers with indium tin oxide”, Appl. Surf. Sci. 311 巻, 査読有, (2014) 715-720.
- (3) Y. Miyauchi, H. Sano, R. Nakajima, G. Mizutani, and T. Hashizume, “Optical Sum Frequency Generation Spectra of Water Molecules on a Polycarbonate Film Exposed to O₂ Plasma”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 12 巻, 査読有, (2014) 414-417. DOI: 10.1380/ejsnt.2014.414
- (4) Y. Ogata, K. Koshida and G. Mizutani, “Crystalline Pd Nanowires on the MgO(210) faceted template”, Surf. Interf. Anal. 46 巻, 査読有, (2014) 1278-1281.
- (5) N. K. Quang, Y. Miyauchi, G. Mizutani, M. D. Charlton, R. Chen, S. Boden and H. Rutt, “Optical second harmonic generation of V-shaped chromium nanoholes---dependence on the structure parameters of the nanoholes”, Surf. Interf. Anal. 46 巻, 査読有, (2014) 1240-1244.
- (6) Y. Miyauchi, K. T. T. Hien, G. Mizutani, “Si-H vibrational mode on a H-Si(111)1 × 1 surface with hydrogen deficiency” Surf. Sci. 614 巻, 査読有, (2013) 24-29.
- (7) Y. Miyauchi, K. T. T. Hien, and G. Mizutani, “Modulation of Si-H vibrational mode as a function of the hydrogen coverage on a H-Si(111)1 × 1 surface” Proc. of SPIE – The International Society for Optical Physics 8883 巻,

査読有, (2013) 88831D, DOI:

10.1117/12.2021685

- (8) Y. Ogata and G. Mizutani, “Absolute second order nonlinear susceptibility of Pt nanowire arrays on MgO faceted substrates with various cross-sectional shapes”, Appl. Phys. Lett. 103 巻, 査読有, (2013) 093107/1-4.
- (9) K. T. T. Hien, Y. Miyauchi, M. Kikuchi, and G. Mizutani, “Hydrogen desorption from a Si(111)1×1 surface studied by Sum Frequency Generation Spectroscopy and Microscopy”, Surf. Interf. Anal. 査読有, 44 巻, 662-665 (2012/06).
- (10) H. Takahashi, Y. Miyauchi, and G. Mizutani, “Selective observation of local carrier dynamics at step bunches on vicinal TiO₂(110) by time-resolved pump-probe second harmonic generation method”, Phys. Rev. B86 巻, 査読有, (2012) 045447/1-13.
- (11) Y. Ogata, N. A. Tuan, Y. Miyauchi, and G. Mizutani, “Optical second harmonic generation from Pt nanowires with boomerang-like cross-sectional shapes”, J. Appl. Phys. 110 巻, 査読有 (2011) 044301/1-6.

〔学会発表〕(計 37 件)

以下では招待講演のみ報告する。

- (1) G. Mizutani, “Nonlinear optical properties of metallic nanowire arrays with controlled cross sectional shapes (invited)”, Collaborative Conference on 3D and Materials Research (CC3DMR) 2015, Busan, Korea, June 17, 2015.
- (2) 水谷五郎, “光和周波顕微鏡の開発と応用(招待講演)”, 2014(平成 26)年度第 4 回 光材料・応用技術研究会、平成 27 年 3 月 6 日(東海大学高輪キャンパス、東京都港区)
- (3) Khuat Thi Thu Hien, Md. Abdus Sattar, Yoshihiro Miyauchi, and Goro Mizutani, “SFG spectroscopy and microscopy of flat and stepped H-Si(111) surfaces

(invited)”, 第 6 回 SFG 研究会「柔らかな分子系」ワークショップ和周波分光、平成 26 年 8 月 3 日(筑波大学、茨城県つくば市)

(4) Y. Miyauchi, K. T. T. Hien, and G. Mizutani, “Modulation of Si-H vibrational mode as a function of the hydrogen coverage on a H-Si(111)1x1 surface (Invited)”, International Conference on Photonics Solutions (ICPS2013), Pattaya, Thailand, May 26-28, 2013.

(5) 水谷五郎, 宮内良広, “超高真空光和周波顕微鏡による水素終端 Si (111) 面からの水素の脱離の観察(招待講演)”, 第 5 回 SFG 研究会平成 24 年 3 月 10 日(東北大学、宮城県仙台市)

(6) G. Mizutani and Y. Ogata, “Optical Second Harmonic Generation of Pt Nanowires Created by Shadow Deposition on MgO(110) Faceted Templates (Invited)”, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, Honolulu, USA, Oct. 9, 2012.

(7) Goro Mizutani and Yoichi Ogata, “Optical Second Harmonic Generation from Cross-Section Controlled Pt nanowires on MgO(110) Faceted Templates (invited)”, The 29th International Conference on Solid State Science and Materials Physics & Workshop on Photonic Crystals and Graphene, Sharm El-Shiekh, Egypt, 03 October, 2011.

(8) Goro Mizutani and Yoshihiro Miyauchi, “Ultrahigh-Vacuum Optical Sum Frequency Microscopy for Studying Hydrogen Desorption from Si(111) (invited)”, The 29th International Conference on Solid State Science and Materials Physics & Workshop on Photonic Crystals and Graphene, Sharm El-Shiekh, Egypt, 04 October, 2011.

(9) 水谷五郎, “共焦点光和周波顕微鏡の開発と応用(招待講演)”, レーザー顕微鏡研究会第 37 回講演会(SLM-37)、平成 23 年 7 月 6 日(理化学研究所、埼玉県和光市)

(10)水谷五郎、” 高分解能光和周波顕微鏡の開発(招待講演) ”,第25回日本分光学会関西支部最近の分光学の進歩に関する講演会、第6回日本分光学会赤外ラマン分光部会シンポジウム「赤外ラマン分光の生体計測への展開」、平成23年11月22日(大阪電気通信大学、大阪府寝屋川市)
そのほか27件。

〔図書〕(計1件)

1)Y. Ogata, Y. Iwase, Y. Miyauchi, and G. Mizutani, “Optical second harmonic generation from the array of 2 nm-width Pt nanowires on the MgO(210) faceted template”, IEEE, 2011 IEEE 11th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO) (August 15-18, 2011, Portland Marriott Downtown) p. 1661-1664.DOI: 10.1109/NANO.2011.6144317

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕
特になし

6. 研究組織

(1)研究代表者
水谷 五郎(MIZUTANI GORO)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授
研究者番号: 30183958

(2)研究分担者
宮内 良広(MIYAUCHI YOSHIHIRO)
防衛大学校・応用科学群・講師
研究者番号: 70467124

佐野 陽之(SANO HARUYUKI)
石川工業高等専門学校・一般教育科・教授
研究者番号: 80250843

K H U A T H i e n (KHUAT Hien)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教
研究者番号: 30729190

(3)連携研究者
なし