

平成22年 4月 1日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2006～2009
 課題番号：18310075
 研究課題名 (和文) 原子ダイナミクス直接観察と対応させた単一ナノ結晶の個別分光
 研究課題名 (英文) Individual spectroscopy of one single nanocrystal corresponding to direct observation of atomistic dynamics
 研究代表者
 木塚 徳志 (KIZUKA TOKUSHI)
 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
 研究者番号：10234303

研究成果の概要 (和文)：

透過型電子顕微鏡法、原子間力顕微鏡法、および走査トンネル顕微鏡法の複合機能原子直視型顕微鏡法に、さらに光物性研究のための実験手法を組み入れた。一つのナノメートル構造の原子配列をその場で直接観察し、さらにその光学的性質をはじめ電氣的性質、力学的性質をすべて同時に解析する手法を開発し、光ナノデバイス研究に応用できるようにした。

研究成果の概要 (英文)：

We incorporated the functions of spectroscopy for study of optical properties of nanostructures into a combined microscopy of transmission electron microscopy, atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy. Atomic configurations of individual nanostructures were observed in situ by lattice imaging, and simultaneously, their optical, electrical and mechanical properties were evaluated by the combined microscopy. The method was applied to study of optical nanodevices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2007年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
総計	5,700,000	1,710,000	7,410,000

研究分野：ナノ工学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ計測

1. 研究開始当初の背景

ナノメートル構造の光物性が注目され、ナノ構造個々の光物性の実験研究に関心が高まっていた。当時、実験に用いることができる手法は近接場光顕微鏡法に限られていた。その空間分解能は走査方向と垂直な方向に

対しては比較的高い分解能が得られるように開発が進められ、数 10nm のナノデバイスの個別分光が始められていた。ただし、走査方向と平行な表面での空間分解能はプローブ先端の凹凸の鋭さによって決まるため、この方法の構造評価は、ナノ粒子を識別するだ

けの段階にとどまっていた。また、近接場顕微鏡法による観察は、走査プローブ顕微鏡法の一般的特徴がそのまま該当し、構造観察は表面形状だけに制限された。

2. 研究の目的

個々のナノデバイスを個別に作製し、その構造と物性を直接対応させ、その構造形成過程、物性の起源や機構を明らかにできる素子単位の研究法を開発することが本研究の目的である。構造観察の空間分解能・時間分解能を高めて、ナノデバイスの原子配列とそのダイナミクスを確実に捉え、その物性を構造変化の過程も含めて構造別に解析できるようにし、新規な構造・物性を発見できる可能性を増やし、同時に、ある構造形成に至る過程とその条件を直接把握することをできるようにする。

本研究を開始するまでに、デバイス研究に関わる3種の顕微鏡法、つまり、透過型電子顕微鏡法、原子間力顕微鏡法、および走査トンネル顕微鏡法、の複合機能原子直視型顕微鏡法を開発してきた。本研究では、この複合顕微鏡に、さらに光研究のための実験手法を組み入れた。その具体的な目的は、一つのナノデバイスを合成し、その原子ダイナミクスをその場で直接観察し、さらにその光学的性質をはじめ電気的性質、力学的性質をすべて同時に解析する手法を開発し、光ナノデバイス研究に応用することである。

3. 研究の方法

ナノ粒子個別分光ステージを、複合機能型原子直視顕微鏡に組み込み、原子直視観察下での個別分光測定技法の基礎を完成させた。ガス中蒸発法により、酸化亜鉛等半導体のナノメートル粒子や薄膜を作製し、また、フラーレン分子の繊維状結晶であるフラーレンナノウィスカーを液液界面法で合成し、熱処理を施した。原子間力顕微鏡用のカンチレバー探針の先に、上記のナノメートル構造物質を堆積させ、本研究で開発した個別分光が可能な透過型電子顕微鏡の観察試料室に挿入した。高分解能電子顕微鏡格子像法で、この探針先端を観察し、個別分光するナノ粒子を選択した。この注目する粒子だけを個別に分光するために、ピエゾ素子駆動によるマニピュレータを用いて、その粒子だけをカンチレバー探針のもっとも突出した先端に移動させた。探針近傍に電子線や励起レーザー光を照射し、ナノ構造物質を発光させた。この照射の際に、力学的に粒子を変形させ、歪みや外形変化を高分解能観察した。こうした変形

の影響を調べ、発光と電気伝導の関係を調べた。また、発光時の原子ダイナミクスを発光と同時に観察した。探針先端のナノ粒子に、自作の近接場顕微鏡用の光ファイバー探針を近づけ、発光を検出した。光ファイバースロープに接続した分光器によって、その分光を行った。

個別分光するときの粒子の操作と固定には、ナノサイズ先端の探針が必要であり、こうした探針作製について詳細に調べた。特に、原子数個サイズの先端を持つ最も小さい先端を有する探針を得るために、接触、変形、破断などの機械的操作法によって、より小さな探針を作製し、探針の形成過程を原子レベルで調べた。

4. 研究成果

(1) 手法開発

試料全域光照射系と光検知型ナノ試料制御系を設計製作し、開発の母体機となる原子直視顕微鏡主要部に組み入れた。その結果、試料個別に、しかもその構造の動的変化を原子レベルで観察しながら光学特性を研究できる手法を完成させた。

(2) 光物性研究のための単相ナノ接点、原子ワイヤーのその場合成と個別物性解析

最適化された試料操作と拡充された環境変化により、光研究の素材としてのナノ接点と原子ワイヤーのその場合成が可能になった。例は、金、銀ナノワイヤー、カーボンナノチューブ、フラーレンナノウィスカーなどである。他の手法では解析できない電気伝導、力学特性も明らかにした。

後述するナノ粒子の個別分光では、個々のナノ粒子を微細探針で、検鏡・採光位置に移動させなければならない。また、ナノ粒子に応力を加えたときの歪みや塑性変形は、光学的性質に影響するために、探針先端の変形とその結果生じる微細探針形状を詳細に調べなければならないことが、本研究の実施によりわかった。このため、機械的操作による金属探針や、フラーレンナノウィスカー、およびフラーレンナノカプセルの変形について詳細に調べた。こうした機械的操作によって、従来用いられているエレクトロマイグレーションによる手法よりも細い、数原子レベルの探針が作製できることがわかった。これはナノ粒子の個別分光も含め、ナノ粒子の探針操作が必要な技術全般に応用できる重要な成果である。

(3) カーボンナノカプセルの合成と発光

フラーレン分子が繊維状に結晶配列するフラーレンナノウィスカーを加熱して得ら

れる非晶質ウイスカーを、本手法で用いて1本ずつ通電すると、数原子層の隔壁からなるカーボンナノカプセルに変化し、1.8 eV を中心に発光することを見出した。出発材料であるフラーレンナノウイスカーは、ごく簡単な溶液界面析出法で大量に合成できる。本研究結果は、この材料初めての応用性の高い光学特性の発見となった。

(4) 酸化亜鉛微粒子の個別分光

透過型電子顕微鏡では、電子線を直径 0.2 nm まで容易に収束できるため、個別分光では、酸化亜鉛微粒子に、この電子線を用いたカソードルミネッセンスを生じさせた。近接場顕微鏡プローブを、酸化亜鉛粒子個々に接近させ、個別に分光測定をした(図 1)。構造観察の原子分解能は、格子像レベルに達し、酸化亜鉛の(100)格子縞が明瞭に観察された。この空間分解能を保ったまま、130 K の低温発光測定が可能となり、集合試料から集積されるカソードルミネッセンスの要素である粒子個別の発光スペクトルを見出すことができた(図 2)。粒子個別の分光結

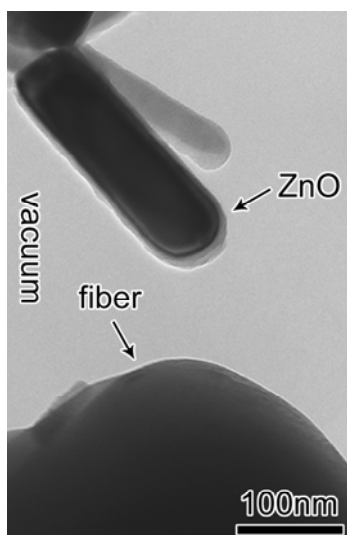


図 1

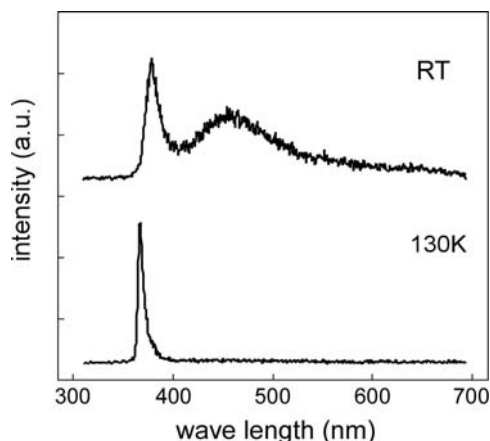


図 2

果を集計していくと、粒子集合体の広域からの分光結果に近づいていくことがわかった。すなわち、従来測定されていた、集合体からの分光スペクトルを構成要素に分解し、かつその発光源の構造を同定することが、本手法の開発によって初めてできるようになった。

近接場顕微鏡プローブを用いたフォトルミネッセンスの個別分光についても、紫外光領域まで、照射と分光ができるようになった。

ナノ構造を原子レベルで観察し、その構造を把握するとともに、各構造個別に光スペクトルを検出するという、ナノ工学研究の求める実験を実現することができた。

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 25 件)

1. Atomic configuration, conductance, and tensile force of platinum wires with single-atom width (査読有)
Tokushi Kizuka and Kosuke Monna
Phys. Rev. B **80**, 205406 (2009) [9 pages]
2. Structure of hollow carbon nanocapsules synthesized by resistive heating (査読有)
Tokushi Kizuka, Ryoei Kato, and Kun'ichi Miyazawa
Carbon **47**, 138-144 (2009)
3. Surface breakdown dynamics of carbon nanocapsules (査読有)
Tokushi Kizuka, Ryoei Kato, and Kun'ichi Miyazawa
Nanotechnology **20**, 105205 (2009) [5 pages]
4. The dynamics of electromigration in copper nanocontacts (査読有)
Tokushi Kizuka and Hisanori Aoki
Appl. Phys. Express, **2**, 075003 (2009) [3 pages]
5. Iron catalyzed synthesis of hollow carbon nanocapsules by resistive heating (査読有)
Tokushi Kizuka, Jun Fujii and Kun'ich Miyazawa
Diamond Relat. Mater. **18**, 1553-1257 (2009)
6. Bending process and Young's modulus of fullerene C₆₀ nanowhiskers (査読有り)
Kazuma Saito, Kun'ichi Miyazawa, and Tokushi Kizuka
Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 010217 (2009) [3 pages]
7. Electric conduction of amorphous carbon and graphitic nanocontacts (査読有)
Kazuma Saito, Jun Fujii, and Tokushi Kizuka
Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 010218 (2009) [2 pages]
8. The toughness of multiwall carbon

- nanocapsules (査読有)
Koji Asaka, Kun'ichi Miyazawa, and Tokushi Kizuka
Nanotechnology **20**, 385705 (2009) [4 pages]
9. Structure and tensile force of nanometer- and atomic-sized gold contacts during conductance feedback control (査読有)
Tomoko Matsuda and Tokushi Kizuka
Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 125007 (2009) [4 pages]
 10. Slip sequences during tensile deformation of palladium nanocontacts (査読有)
Tomoko Matsuda and Tokushi Kizuka
Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 115003 (2009) [5 pages]
 11. Deformation dynamics and Young's modulus of silver nanocontacts (査読有)
Hideki Masuda and Tokushi Kizuka
e-J. Surf. Sci. Nanotech. **7**, 621 (2009) [4 pages]
 12. *In situ* high-resolution transmission electron microscopy of structures and conductance of silver nanocontacts (査読有)
Hideki Masuda, Kosuke Monna, Tomoko Matsuda, and Tokushi Kizuka
e-J. Surf. Sci. Nanotech. **7**, 549 (2009) [4 pages]
 13. Atomic configuration and mechanical and electrical properties of stable gold wires of single-atom width (査読有)
Tokushi Kizuka
Phys. Rev. B **77**, 155401 (2008) [11 pages]
 14. Young's modulus of crystalline C60 nanotubes studied by in situ transmission electron microscopy (査読有)
Tokushi Kizuka, Kazuma Saito, and Kun'ichi Miyazawa
Diamond and Relat. Mater. **17**, 972-974 (2008)
 15. Atomistic process of twin-boundary migration induced by shear deformation in gold (査読有)
Tokushi Kizuka
Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 7396-7398 (2007)
 16. Fracture surface and correlation of buckling force with aspect ratio of C60 crystalline whiskers (査読有)
Koji Asaka, Ryoei Kato, Kun'ichi Miyazawa, and Tokushi Kizuka
Diamond and Relat. Mater. **16**, 1936-1939 (2007)
 17. Conductance of carbon nanocapsule junctions (査読有)
Koji Asaka, Ryoei Kato, Ryozo Yoshizaki, Kun'ichi Miyazawa and Tokushi Kizuka
Phys. Rev. B **76**, 113404 (2007) [3 pages]
 18. Growth of silicon nanowires produced by nanometer-sized tip manipulation (査読有)
Tokushi Kizuka and Yasuhiro Takatani
Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 5706-5710 (2007)
 19. Structure of nanometer-sized palladium contacts and their mechanical and electrical properties (査読有)
Tomoko Matsuda and Tokushi Kizuka
Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 4370-4374 (2007)
 20. Palladium wires of single atom width as mechanically controlled switching devices (査読有)
Tomoko Matsuda and Tokushi Kizuka
Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L1337-L1339 (2006)
 21. Deformation of multi-walled hollow carbon nanoparticles (査読有)
Koji Asaka, Ryoei Kato, Kun'ichi Miyazawa, and Tokushi Kizuka
Appl. Phys. Lett. **89**, 191914 (2006) [3 pages]
 22. Structure, conductance and strength of iridium wires of single atom width (査読有)
Minoru Ryu and Tokushi Kizuka
Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 8952-8956 (2006)
 23. *In situ* high-resolution transmission electron microscopy of elastic deformation and fracture of nanometer-sized fullerene C₆₀ whiskers (査読有)
Ryoei Kato, Koji Asaka, Kun'ichi Miyazawa, and Tokushi Kizuka
Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 8024-8026 (2006)
 24. Buckling of C₆₀ whiskers (査読有)
Koji Asaka, Ryoei Kato, Kun'ichi Miyazawa, and Tokushi Kizuka
Appl. Phys. Lett. **89**, 071912 (2006) [3 pages]
 25. Light-emitting filaments composed of nanometer-sized carbon hollow capsules (査読有)
Koji Asaka, Ryoei Kato, Yoshinari Maezono, Ryozo Yoshizaki, Kun'ichi Miyazawa, and Tokushi Kizuka
Appl. Phys. Lett. **88**, 51914 (2006) [3 pages]
- [学会発表] (計 20 件)
- ① The Relationship between Length and Conductance in Gold Wires of Single-Atom-Width
Satoshi Kodama and Tokushi Kizuka
Microprocesses and Nanotechnology Conference (Sapporo, 2009, 11, 19)
 - ② *In Situ* High-resolution Transmission Electron Microscopy of Electromigration in Nanometer-sized Copper Contacts
Hisanori Aoki and Tokushi Kizuka
Inter. Conf. Solid State Devices and Materials (Tsukuba, 2008, 9, 24)

〔図書〕（計 1 件）

①科学立国日本を築く－極限に挑む気鋭の研究者たち

分担執筆：木塚徳志，原子の動きの観察と操作：ナノ構造形成に向けて

榊裕之監修（日刊工業新聞，2006 年）p174-182

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：透過型電子顕微鏡と近接場光学顕微鏡の複合型顕微鏡

発明者：木塚徳志

権利者：国立大学法人筑波大学

種類：特許

番号：2006-156571

出願年月日：2006 年 6 月 5 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kizuka_lab/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木塚 徳志 (KIZUKA TOKUSHI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号：10234303