

平成 22 年 6 月 7 日現在

研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2007～2008
 課題番号： 19540331
 研究課題名 (和文) 単結晶酸化膜上の貴金属単原子層の作製および電子物性と反応性の研究
 研究課題名 (英文) Fabrication and studies on electronic property and reactivity for monatomic layer of noble metals on single-crystal oxide films
 研究代表者
 村田 好正 (MURATA YOSHITADA)
 東京大学・名誉教授
 研究者番号： 10080467

研究成果の概要 (和文) : 遷移金属の単結晶表面上に極薄の酸化物単結晶を作り、それを基板として白金、金などの貴金属を蒸着すると単原子層膜ができる。この電子物性と反応性の研究を目指したが、そこまで研究はたどり着けなかった。そして本研究では単結晶ニッケルの(111)表面上に SiO₂ 単結晶の超薄膜を作ることに対象を絞った。しかし多くのトラブルに遭遇し、それも思うように進まなかったが、超高压相の SiO₂ が生成している可能性が高い。これはインパクトが大きく、地上では作られていないが、宇宙空間には存在するのではないだろうか。

研究成果の概要 (英文) : Very thin single-crystal oxide layer can be formed on transition metal surfaces. When this layer is used as a substrate, a monatomic layer of noble metal such as platinum and gold is fabricated. Electronic property and reactivity will be studied on this two-dimensional noble metal. Single-crystal SiO₂ film on the (111) surface of Ni was focused in the present study. Although many troubles have happened, a very high pressure phase of SiO₂ will be produced and is expected to exist in the universe.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：表面・界面物性、物性実験、金属物性、複合材料・物性

1. 研究開始当初の背景

(1) 村田は東京大学 (物性研究所) を停年退職した後に電気通信大学に移り、そこで Ru(0001)表面上に α -Al₂O₃、Ni(111)表面上に SiO₂ の高品質単結晶薄膜の作製に成功した。

さらに前者を基板にすると、Pt の単原子層が出来ることを見出した。 α -Al₂O₃、SiO₂ 結晶のような広いバンドギャップの酸化物単結晶上に Pt、Au などの貴金属を蒸着したのでは、基板と金属原子との相互作用が弱く、表

面エネルギーを小さくしようとして金属はクラスターとして成長する。単結晶の遷移金属表面に作製した α - Al_2O_3 、 SiO_2 単結晶の超薄膜では、バンドギャップは膜厚が薄くなるにつれて狭くなることを我々は見出した。これは量子サイズ効果の逆の現象で、多体効果により説明できる。また遷移金属表面上に作製したバンドギャップが広い酸化物の単結晶薄膜を基板とすると、Pt、Auなどの貴金属は多体効果により価電子の非局在化による安定化がクラスターにしようとする表面エネルギーに勝って、単原子層が成長する。

(2) 村田は Pt 表面に見られる種々の特異性が相対論の効果で説明できることを示した。この考えをバンドギャップが広い酸化物の単結晶上に成長した Pt、Au などの単原子層に適用すると、バルクの Pt、Au などの反応性と異なることが期待できる。

(3) 電通大を停年退職後に東京大学生産技術研究所に出入りするようになり、GaAs デバイスの研究グループ（生駒研究室）がずっと以前に使っていた表面分析装置が、生研が六本木から駒場に移転する際に平川研究室から岡野研究室に移管されていた。これを活かして電通大当時に見出したユニークな研究の発展を試み、Pt の触媒活性の原因を探ることにした。

2. 研究の目的

(1) 金属単結晶上に作製した高品質の単結晶酸化膜を基板として、Pt、Au など貴金属の単原子層結晶を成長させる。すなわち貴金属の理想的な2次元系金属単結晶を作り、その電子物性と表面上での反応性を調べる。Pt、Au などの単原子層結晶であるから、それは理想的な2次元金属である。すなわちこの理想的な2次元金属の電子物性を測定する。

(2) さらに2、3原子層と積み重ねることで、1→2→3原子層からバルク金属への電子物性と反応性の変化を調べる。

(3) 単原子層に至るまでの成長過程では、樹枝状結晶が成長すると予測でき、この1次元と2次元の間にある非整数次元の金属の電子物性も調べる。

(4) Pt は自動車の排気ガスの浄化、燃料電池等の最も有用な触媒であり、同族元素である Ni にはこれらの触媒作用がない。このような大きな違いがなぜ生じるかを解明したいので、相対論の効果を考慮して、他の金属で類似の物性の金属、合金の単原子層を作り、電子物性と反応性調べ、Pt との比較をする。

3. 研究の方法

(1) 永年使用されていなかった、岡野研に移管された表面分析装置を立ち上げる。また研究目的に適した試料作製用の超高真空槽、試料作りに必要な機構や部品を製作した。

(2) 将来での応用、すなわち Pt に代る触媒の創製を目指す。それには希少金属の典型である Ru の使用は避け、 $\text{SiO}_2/\text{Ni}(111)$ を試料とした方が適当であり、これを取り上げることにした。

(3) $\text{SiO}_2/\text{Ni}(111)$ は Ni(111) 表面上に蒸着した Si を原子状水素を照射しながら 350°C で酸化し、次に酸素雰囲気中で 850°C に熱処理する。しかし試料作製は失敗の連続であった。この初段の酸化では OH 基を多く含む SiO_2 膜を作るのだが、 350°C に保つのが肝要であった。高い温度だと SiO として蒸発し、Si 原子が表面から消失してしまい、低い温度では酸化が進行しない。しかし表面分析装置の利点を活かそうとして、Mo 製の試料ホルダーを送り機構を用いた試料の転送、電子衝撃法での試料の加熱、光学的な温度の測定をせざるを得なかったことが失敗の原因である。

すなわち Ni(111) 表面の清浄化に必要な高温加熱では試料ホルダーと試料結晶の熱接触、 350°C での酸化では、温度測定と加熱で苦労した。当科研費で赤外光を検出し、 350°C 近傍で温度測定ができる光学温度計が購入できたが、本研究のような酸化過程を追う場合には光の放射率が大きく変化するため、測定上の困難が生じた。さらに原子状水素の発生源に用いたタングステン管からの光が試料表面で反射して、測定に影響を及ぼした。

設計思想が異なる装置をドッキングしたことにより、電通大では容易に作製できた $\text{SiO}_2/\text{Ni}(111)$ を作るのに苦労してきたが、それらを解決し、膜厚が 40\AA の試料を作ることができた。

(4) その試料を用いて SiO_2 膜の X 線構造解析を行った。すなわち超薄膜試料の反射回折に適用できる X 線回折装置を用いて回折パターンの測定をした。

(5) この膜厚が 40\AA の SiO_2 膜を基板として Pt を蒸着したが、酸化膜厚が厚すぎてクラスターが成長し、単原子層膜が作れなかった。そこで薄い SiO_2 膜を作ろうとしたが、膜全体がニッケルシリサイドになってしまった。

(6) そこでゾルゲル法による溶液中で OH 基を含む中間の酸化膜を作ろうと、通常の実験とは大きく異なる、チャレンジングな試料作製法を試みをした。そのために小さな試料作製室を増設し、そこでゾル化した

OH基を多くもつSiO₂アルコール溶液中にNi(111)結晶を清浄化して落下させ、取り出す。このようにするとNi(111)上にSiを蒸着する場合とは異なり、SiO₂とNiの界面にニッケルシリサイドが形成されないと期待できる。

(7) この装置の改造をしていて、この増設した作製室でセラミックヒーターを用いると、350°Cの安定な加熱ができることに気がつき、比較的容易に高品質のSiO₂膜が作ることができた。

4. 研究成果

(1) Ni(111)表面上に作製した高品質のSiO₂膜の反射X線回折パターンを測定した。そして(10), (0-1), (0-2), (0-3), (-11), (-10) (-20), (1-1), (1-2), (-1-1)の10本のロッド上に、合計20個の回折ピークを観測した。この結果を解析すると、格子定数が4.19Åの立方格子であり、これまでに存在が確認されているSiO₂結晶: α -quartz, β -quartz, cristobalite, β -tridymite, coesite, stishovite では説明できない。それに対して地球深部に存在が期待できる高压相として、岡山大の松井義人が分子動力学を用いて求めたSiO₂結晶はPa3の対象性を持つ立方晶であり、格子定数は実測値4.19Åとほぼ一致する4.441Åである。

この結晶は単位格子内に4個のSiO₂が存在し、4個のSi原子は6配位で、fccサイトに位置している。一方、O原子は3配位で、6個の等価な原子と2個の等価な原子の2種類がある。これらの原子配置を用いると、実測の回折スポットと消滅則までも一致する。

この段階で論文にすることは可能かもしれないが、次に述べる理由で、現段階では論文にしないことにした。

(2) Pa3相の結晶の密度は $\rho=5.42$ g/mlであり、 α -quartz ($\rho=2.65$ g/ml) に比べて約2倍である。またこれまでに作ることができた最高密度であるstishoviteは $\rho=4.28$ g/mlで、 α -quartzの1.5倍にすぎない。このように全く意外な結果であり、X線反射率法によりSiO₂膜の密度が測定できる。その結果を得てから論文にすることとした。

(3) SiO₂薄膜の密度はX線反射率法を用いて、全反射の臨界角近傍での散乱強度の視射角依存性から求まる。しかしそれには十分に平らな表面の試料を作る必要がある。上述のような努力してきたので、十分に平らな表面の高品質なSiO₂薄膜ができた。近くX線反射率法による密度の測定を試みる。これに関連して、電通大で作ったSiO₂/Ni(111)試料を当時

はこのように意外な興味ある系とは思ってもしなかったもので、ある目的で放射光施設の白色X線を長時間照射した。その試料を用いてX線反射率の測定をしようとしたら、表面は凹凸が大きくなっていて、使うことができなかった。このことはPa3のSiO₂という常圧では準安定相がNi(111)表面上にできていることを示唆していると思える。

(4) 超高真空といえる雰囲気、超高压相のPa3の結晶ができたならば、そのインパクトは非常に大きい。さらに本研究でOHを多く含むSiO₂を作るときに用いた雰囲気は、宇宙空間で星が生成する環境と似ている。したがって宇宙にはこの相のSiO₂ができていいる可能性がある。野辺山の電波天文学のグループと連携して、その分野での研究に発展させたいと思っている。

(5) ゴルーゲル法を適用して、膜厚5Å以下のSiO₂単結晶超薄膜の作製は進行している。装置の改造は完了し、Si(OC₂H₅)₄(TEOS)のエチルアルコール溶液に触媒として硝酸を加え、OH基を多く含むSiO₂をNi(111)清浄表面上に湿式で作製することに成功した。それを超高真空装置に入れ、350°Cにゆっくり加熱し、次に酸素雰囲気下で850°Cで熱処理してSiO₂単結晶膜の作製に成功した。しかしまだ膜厚を制御するには至っていない。

(6) Ni(111)の代わりにSi(001)表面上に高品質のSiO₂単結晶膜ができるのではないかと期待して、Ni(111)表面上と同じ方法でSiO₂膜の作製を試みた。しかし得られた結果はほぼ方形の単結晶クラスターが生成した。そして構造解析の結果、 β -tridymite結晶であった。

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2件)

① Tetsuo Tanemura, Seiichi Sato, Manisha Kundu, Chikashi Tanaka, and Yoshitada Murata, Growth of single-crystal SiO₂ clusters on Si(001) surface, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 105, No. 7, 2009, pp. 074310-1-7

② 村田好正, 白金表面が示す特異性は相対論によってもたらされる, 表面科学, 査読有, Vol. 29, No. 29, No. 5, 2008, pp. 284-290

[学会発表] (計1件)

① 種村徹雄, Manisha Kundu, 山田千樫、

村田好正、Si(001)表面に成長した SiO₂ 単結晶クラスター、日本物理学会 第 64 回年次大会、2009 年 3 月 28 日、立教大学

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (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

村田 好正 (MURATA YOSHITADA)

東京大学・生産技術研究所・名誉教授

研究者番号：10080467

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

岡野 達雄 (OKANO TATSUO)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：60011219

福谷 克之 (FUKUTANI KATSUYUKI)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：10228900

松本 益明 (MATSUMOTO MASUAKI)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：40251459