

機関番号：12601

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2009

課題番号：20686044

研究課題名（和文）絶縁性金属酸化物表面における触媒反応素過程の原子スケール直接観察

研究課題名（英文）Direct atomic-scale observation of catalytic reaction process on a surface of metal-oxide insulator

研究代表者

江口 豊明（EGUCHI TOYOAKI）

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：70308196

研究成果の概要（和文）：

金属酸化物は、触媒や光学・磁性材料、半導体デバイスなど多くの分野に応用可能な機能性物質の一つである。その表面上で温度や圧力といった環境に依存しておこる複雑な現象を、原子・分子レベルで理解することは次世代技術開発に不可欠である。そこで、温度制御かつ圧力制御が可能な非接触型原子間力顕微鏡を作製し、絶縁性金属酸化物の構造・電子状態、さらにはその表面局所領域での反応素過程を、原子オーダーで明らかにすること狙った。

研究成果の概要（英文）：

The metallic oxide is one of the functionality materials that can be applied to a lot of fields such as catalyst, optics, magnetic materials, and semiconductor devices. To understand its property in an atomic level is indispensable to develop the next generation technology. Chemical reactions acting on its surface, however, are very complex because it depends on the environment like the temperature and pressure. By developing a non-contact atomic force microscope that has a capability of temperature and pressure control, we have tried to clarify atomic structures, electronic states and reactive process on surfaces of metal-oxide insulators.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	15,000,000	4,500,000	19,500,000
2009年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
年度			
年度			
年度			
総計	19,900,000	5,970,000	25,870,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，無機材料・物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡，表面・界面物性，触媒・化学プロセス，水晶振動子，原子間力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

次世代高機能デバイスの開発に向けて、物質表面の構造や電子状態などを原子レベルで解明する試みが精力的に進められている。表面局所領域をナノスケール以下の分解能

で観察するのに現在最も広く用いられているのは走査トンネル顕微鏡（STM）である。これまでもSTMを用いて金属・半導体表面の清浄表面や原子・分子吸着表面の構造といった静的観察はもとより、吸着子の表面拡散

や反応過程といった動的過程も捉えられている。しかし、次世代材料として期待される物質には導電性を持たないものも多く、それらの物質に対してはSTMを適用することができない。試料の導電性の有無を問わず原子分解能で局所領域観察が可能な手法は、現在のところ非接触型原子間力顕微鏡 (NC-AFM) をおいて他にない。

近年NC-AFMは、実験・理論の両面において、目覚ましい発展を遂げている。超高真空はもとより低温や磁場中、溶液中などの極限条件下でも真の原子・分子分解能が得られ始めているだけでなく、AFM探針を用いた単原子操作も実現されており、NC-AFMは局所表面分析手法としてSTMに何ら遜色のない能力を有していることが明らかとなってきた。しかし、ひとたび高温・高圧 (低真空～大気圧) の分野に目を向けると、NC-AFMを用いた研究がほとんどなされておらず、その理由はNC-AFMの測定原理に依るところが大きい。

AFMは、絶縁性表面が観察可能であるものの、空間分解能の点ではSTMに比べ劣る、というのが従来の認識であった。しかし申請者らは、カンチレバーの振動振幅を小さくし、探針に適当な処理を施すことで、STMと同レベルの分解能が得られることを示し、その認識を覆した。NC-AFMでは探針と試料の間に働く引力に打ち勝ってカンチレバーを振動させる必要があるため、通常のシリコン製カンチレバーでは1nm程度の振幅が下限となるが、水晶振動子を用いれば振幅0.1nm以下でも安定した観察が可能となる。水晶振動子を用いたAFMでは、原子分解能での観察はもとより、低温での原子操作なども行われているが、高温・高圧環境下に応用した例は未だ報告されていなかった。

2. 研究の目的

金属酸化物は、触媒や光学・磁性材料、半導体デバイスなど多くの分野に応用可能な機能性物質の一つである。その表面上で進行する物理的・化学的現象の本質を原子・分子レベルで理解することは、現在社会的要請が高まっている次世代技術の開発に不可欠である。特に、イオン性の化合物である金属酸化物では、個々のイオンの局所的な配位環境が表面での物理的・化学的現象に大きく影響することが知られており、局所領域での現象を区別して観察する必要がある。また、これらの物理的・化学的反応は温度や圧力といった条件にも依存するため、その本質に迫るためには反応環境の制御も欠くことができない。本研究では、温度制御かつ圧力制御が可能な非接触型原子間力顕微鏡 (NC-AFM) を作製することで、特に走査トンネル顕微鏡 (STM) では観察困難な絶縁性金属酸化物の構造・電子状態、

さらにはその表面局所領域での反応素過程を、原子オーダーで明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、絶縁性金属酸化物表面の素性を明らかにするための、温度制御かつ圧力制御しつつ高分解能観察が可能な非接触型原子間力顕微鏡 (NC-AFM) システムを作製した。本システムは、NC-AFM観察槽、試料・探針調製槽、試料・探針交換用槽の三槽構成であり、全体を空気バネ式の除振台上に設置されている。

本装置で最も特徴的かつ独創的なのが、NC-AFMのカンチレバーに水晶振動子を用いる点である。水晶製カンチレバーはバネ定数が数千～数十万N/mと非常に剛性が高いため (シリコン製カンチレバーの場合、1～数十N/m程度) 周囲の気体の粘性に影響されにくく、大気中でも安定した動作が可能である。ただし、剛性が高いことは微小な力を検出する際にはマイナス要因として働くため、信号検出には従来以上に注意を払う必要があり、カンチレバー近傍に電流/電圧変換アンプを配置するといった工夫により広感度かつ低ノイズの検出系を作製した。

作製したシステムを用いて、STMでは観察困難な絶縁体表面の高分解能観察を行い、その性能評価を行うと共に、探針からの電界蒸発を用いたナノスケール・リソグラフィなどへの応用も試みた。

4. 研究成果

温度・圧力可変非接触型原子間力顕微鏡 (NC-AFM) システムを作製し、性能評価を行った。本装置では水晶製カンチレバーに探針を取り付けて力センサーとして用いており、探針を試料表面に近づけるための粗動機構には、広い温度領域で確実に動作し、かつ安定性の高いPan-typeを採用した。このタイプの機構は、申請者らも過去に希釈冷凍機と組み合わせたSTM装置で採用し、極低温でも安定に動作することを確認しており、非常に信頼性が高い。NC-AFMシステムの制御には、種々の測定信号 (周波数変化・トポグラフ・探針-試料電流・散逸エネルギーなど) を任意に処理できるだけの高機能性と新奇の測定にも対応しうる汎用性を有し、かつ安定性に定評のあるデジタル信号処理 (DSP) 制御式SPMコントローラーを使用した。

試料温度制御はハロゲンランプを用いた赤外線加熱により行い、AFM観察位置において試料温度を室温から600°C程度の範囲で制御可能である。また、AFMユニットおよびAFM真空槽は、全て金メッキ処理を施しており、部材表面におけるガス反応を極力低減させるよう、工夫を凝らしている。試料・

探針を含むAFMユニット部はバネ吊りにし、さらに装置全体を空気バネにより除振台上に設置することで、外部振動の影響を低減させている。本装置を用いることにより、超高真空から大気圧まで圧力を変えつつ、さらに、試料温度を制御した状態で、絶縁体表面の原子構造をNC-AFMを用いて高分解能観察することが可能となる。

水晶製カンチレバーのバネ定数は数千N/M程度と大きく、通常のシリコン製カンチレバー（一数十N/m）に比べ、100倍程度剛性がある。我々はこの利点を活かし、絶縁体表面上でのナノスケール・リソグラフィが安定に行えることを示した。AFMを用いたリソグラフィでは、探針と試料表面の間に高電圧を印加し、探針材料を試料表面上に堆積させることで、任意のパターンを作製する。しかし、高電圧を印加した際に生じる静電気力により探針位置が変化し、柔らかいシリコン製カンチレバーでは表面に接触してしまうことがあり、制御性に問題があった。しかし、水晶性カンチレバーを用いれば静電気力誘起の探針変位を小さくすることができ、安定したリソグラフィが可能であることを示した。また、探針-試料間に働く力の距離依存性（フォースカーブ）の測定からも、電圧印加時における探針の試料表面への接触はなく、本リソグラフィのメカニズムが、探針先端における電界蒸発によるものであることを明らかにした。

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15件）

- [1] Qing Li, Shiro Yamazaki, Toyoaki Eguchi, Xu-Cun Ma, Jin-Feng Jia, Qi-Kun Xue, Yukio Hasegawa
"Self-Assembly of TBrPP-Co Molecules on an Ag/Si(111) Surface Studied by Scanning Tunneling Microscopy"
Chinese Physics Letters 27, 026801 1-4 (2010).
- [2] Toshu An, Nobuhito Ohnishi, Toyoaki Eguchi, Yukio Hasegawa, and Pavel Kabos
"Local Excitation of Ferromagnetic Resonance and Its Spatially Resolved Detection With an Open-Ended Radio-Frequency Probe"
IEEE Magnetics Letters 1, 3500104 1-4 (2010).
- [3] Masanori Ono, Takahiro Nishio, Toshu An, Toyoaki Eguchi and Yukio Hasegawa
"Observation of the screened potential and the Friedel oscillation by low-temperature scanning tunneling microscopy/spectroscopy"
Applied Surface Science 256, 469-474 (2009).
- [4] Q. Li, S. Yamazaki, T. Eguchi, H. Kim, S.-J. Kahng, J. F. Jia, Q. K. Xue and Y. Hasegawa
"Direct evidence of the contribution of surface states to the Kondo resonance"
Physical Review B 80, 115431 (2009).
- [5] Qing Li, Shiro Yamazaki, Toyoaki Eguchi, Howon Kim, Se-Jong Kahng, Jing-Feng Jia, Qi-Kun Xue and Yukio Hasegawa
"Initial Adsorption and Kondo Resonance of 5, 10, 15, 20-Tetrakis (4-bromophenyl) porphyrin-Co Molecules on Ag/Si(111) Surface Studied by Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy"
Japanese Journal of Applied Physics 48, 08JB01 (2009).
- [6] M. Matsudaira, J. Nakamura, T. Shimizu, J. Haruyama, J. Reppert, A. M. Rao, T. Eguchi, T. Nishio, Y. Hasegawa, H. Sano and Y. Iye
"Meissner effect in films of ropes of boron-doped single-walled carbon nanotubes; Correlation with applied pressure and boron-doped multi-walled nanotubes"
Journal of Physics: Conference Series 153, 012070 (2009).
- [7] Taichi Okuda, Toyoaki Eguchi, Kotone Akiyama, Ayumi Harasawa, Toyohiko Kinoshita, Yukio Hasegawa, Masanori Kawamori, Yuichi Haruyama and Shinji Matsui
"Nanoscale Chemical Imaging by Scanning Tunneling Microscopy Assisted by Synchrotron Radiation"
Physical Review Letters 102, 105503 1-4 (2009).
- [8] 安東秀, 西尾隆宏, 江口豊明, 長谷川幸雄, 秋山琴音, 野村淳士
"長辺振動水晶振動子の周波数変調原子間力顕微鏡への応用"

超音波 TECHNO 21, 60-64 (2009).

- [9] Masayuki Hamada, T. Eguchi, K. Akiyama and Y. Hasegawa
"Nanoscale lithography with frequency-modulation atomic force microscopy"
Review of Scientific Instruments 79, 123706 1-4 (2008).
- [10] Qing Li, Shiro Yamazaki, Toyoaki Eguchi, Yukio Hasegawa, Howon Kim, Se-Jong Kahng, Jin Feng Jia and Qi Kun Xue
"Adsorption, manipulation and self-assembling of TBrPP-Co molecules on a Ag/Si(111) surface by scanning tunnelling microscopy"
Nanotechnology 19, 465707 1-5 (2008).
- [11] Takahiro Nishio, Toshu An, Atsushi Nomura, Kousuke Miyachi, Toyoaki Eguchi, Hideaki Sakata, Shizeng Lin, Nobuhiko Hayashi, Noriyuki Nakai, Masahiko Machida and Yukio Hasegawa
"Superconducting Pb Island Nanostructures Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy"
Physical Review Letters 101, 167001 1-4 (2008).
- [12] S. Torbrügge, J. Lübke, L. Tröger, M. Cranney, T. Eguchi, Y. Hasegawa and M. Reichling
"Improvement of a dynamic scanning force microscope for highest resolution imaging in ultrahigh vacuum"
Review of Scientific Instruments 79, 083701 1-7 (2008).
- [13] Toshu An, Takahiro Nishio, Toyoaki Eguchi, Masanori Ono, Atsushi Nomura, Kotone Akiyama and Yukio Hasegawa
"Atomically-resolved imaging by low-temperature frequency-modulation atomic force microscopy using a quartz length-extension resonator"
Review of Scientific Instruments 79, 033703 1-3 (2008).
- [14] 西尾隆宏, 安東秀, 江口豊明, 長谷川幸雄
"極低温走査トンネル顕微鏡による Pb ナノアイランド構造の超伝導特性"
固体物理 43, 665-673 (2008).

- [15] 安東秀, 江口豊明, 長谷川幸雄
"長辺振動子を用いた周波数変調原子間力顕微鏡による原子分解能観察"
精密工学会誌 74, 678-690 (2008).

[学会発表] (計 3 件)

- [1] 江口豊明, 長谷川幸雄
"FM-AFM/KFM による表面電位の高分解能測定"
第 70 回応用物理学会学術講演会シンポジウム
2009 年 9 月 7 日～11 日 (依頼講演)
- [2] Toyoaki Eguchi, Masayuki Hamada, Kotone Akiyama, Yukio Hasegawa
"Nano-scale lithography with frequency-modulation atomic force microscopy"
11th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy
2008 年 9 月 15 日～19 日
- [3] Toyoaki Eguchi, Takahiro Nishio, Toshu An, Atsushi Nomura, Kousuke Miyachi, Hideaki Sakata, Yukio Hasegawa
"Superconductivity of Nanometer-size superconductor visualized by STM"
First International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (ISIMS-2008)
2008 年 3 月 13 日～14 日 (招待講演)

[図書] (計 1 件)

- [1] 長谷川幸雄, 江口豊明
"走査プローブ顕微鏡-正しい実験とデータ解析のために必要なこと-「基礎編-I 第 3 章 振動を扱うための基礎」「基礎編-II 第 3 章 スペクトル測定の原理と留意点 3.2 力の分光 3.2.1 原子間力相互作用」"
重川秀美・吉村雅満・河津章 共編, 共立出版, 61-66, 112-123 (2009).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江口 豊明 (EGUCHI TOYOAKI)
東京大学・物性研究所・助教
研究者番号：70308196

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：