

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010～2011

課題番号：22686006

研究課題名（和文） ナノスケール局所応力導入型多探針電気伝導度測定装置の開発と計測

研究課題名（英文） Development of multi-probe microscope for measuring electrical conductivity under local high pressures in nano-scale

研究代表者

白木 一郎（SHIRAKI ICHIRO）

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：10399389

研究成果の概要（和文）：

圧力を導入することで物質の電氣的・磁氣的特性が変化することは広く知られているが、微視的な直接計測は行われていない。将来のナノスケールデバイスにおける理想的な機能素子や配線材料の探索に大きく貢献できる「ナノスケール局所応力導入型多探針電気伝導度計測装置」の開発と関連する材料の基礎研究および周辺技術開発を行った。主に多探針装置の試作を行うと同時に、研究計画内で用いる試料基板の1つであるチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) の(100)面上の $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 表面超構造についても研究を進展させた。

研究成果の概要（英文）：

It is well known that both of electrical and magnetic characteristics of materials change as inducing high pressures. The development of new methods of the measurement of local electrical conductivity and the related basic materials research were performed. The instrument for the new methods, named as “multi-probe microscope for measuring electrical conductivity under local high pressures in nano-scale”, is expected to encourage the research of functional nano devices and nano wires. For the materials basic research, SrTiO_3 (100) surface was observed in atomic scale and discussed to clarify the atomic structures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	17,200,000	5,160,000	22,360,000
2011 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
年度			
総計	20,700,000	6,210,000	26,910,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

超伝導状態への相転移温度 (T_c) が高い材料を求めて、これまでに膨大な数の物質探索がなされてきた一方で、物理的的刺激により T_c

を制御しようとする試みもなされてきた。近年、刺激の中でも圧力の導入により T_c を変化させる、特に高めることができる(例えば鉄系層状化合物で、Takahashi et al., Nature **453**, 376(2008))ことが報告されるようになり、高い T_c を目指す手法として注目を集めている。こうした圧力に対する高 T_c 実現の研究では、従来はダイヤモンドアンビルなどを用いた巨視的(マクロスコピック)な方法で材料に加圧を行っている。また、サイズ効果・圧力効果を狙ったホウ素単結晶の研究(Sun et al., Phys. Rev. **B79**, 140505(2009))でも、試料サイズは数十ミクロン程度であり、小型化した従来のダイヤモンドアンビルを用いている。しかしながら、ナノサイズデバイスへの応用を見据えると、サイズ効果と圧力効果を調べて材料探索を行うには、より小さなサイズでの局所的な電気特性変化を調べる必要がある。すなわち、ミクロン～ナノスケールでの局所的な応力印加と電気伝導度測定が同時に必要となる。研究代表者は、これまでも表面の局所領域での電気伝導度測定を手掛け、東京大学・長谷川修司助教授(現教授)研究室に在学中から、世界に先駆けて局所四端子法の装置を開発し半導体表面での局所電気伝導度を計測した実績(超高真空独立駆動型四探針 STM 装置(Surf. Sci. **493**, 633 (2001)))がある。この装置を用いると、電気伝導測定に用いるタングステンプロブ(電解研磨により先鋭化してある)の間隔を mm オーダーから 100nm 程度まで近づけることができ、更に四探針 STM 装置のプロブ先端にカーボンナノチューブを担持することで、10nm 程度までプロブを近づけた実績もある。こうした局所四端子法装置を従来のダイヤモンドアンビルのような加圧装置内に組み込むことはできないが、研究代表者の顕微鏡技術を発展させることで、原理的には従来のアンビル加圧と等価な高圧力(0.1GPa～数十 GPa)を、ナノスケールで実現することが可能である。超伝導に限らず、一般的な固体材料の電氣的・磁氣的相転移を発現する圧力をナノスケールに換算すると、概して 0.1～数十 nN/nm²程度であり、この局所応力を原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope; AFM)探針を応用して導入することができる。ただし、高精度での位置決めと局所圧力印加には、空間分解能(0.01-0.1 Å)が必要である。また、圧力印加領域が狭く(例えば究極的に 10nm 四方)、かつ印加圧力が 0.1-1GPa 程度であると、高い力分解能(1-10nN 程度に対して 0.01-0.1nN の分解能)も同時に必要である。研究代表者は、非光学方式の一種である piezo 抵抗検出型 AFM としては世界で初めて、極低温環境下(～5K)で原子分解能を達成した実績がある。(Rev. of Sci. Inst. **77**, 023705(2006)) 本

方式ではカンチレバー上に張られた piezo 抵抗体の抵抗変化を、レバーの撓みに応じた量として検出する。原理的な利点として、カンチレバーを共振させることが必須な piezo 電気効果方式(例えば、チューニングフォークなど)とは異なり、本方式ではカンチレバーを共振させずに(すなわち静的に)力を検出することができる。静的な力に対する応答が計測できることは、これまでの巨視的な研究成果(アンビル加圧、静水圧加圧による)と比較できるため、非常に重要である。また光でこで必要な光学系を用いず簡素な構造なため、他の装置との複合化が容易に行えることから、本研究のような多探針装置との複合化にも大きく利する。局所電気伝導度測定および局所圧力導入手法といった本研究に不可欠な実験技術を有している研究代表者は、有利な立場にある。

2. 研究の目的

圧力を導入することで物質の電氣的・磁氣的特性が変化することは広く知られており、近年では特に超伝導材料などで研究が盛んに行われている。ナノスケール科学を見据えると、ナノスケールで局所的に導入された圧力がもたらす物性変化を調べることは非常に重要である。本研究では、ナノメートルスケールで局所的に圧力を導入した時の局所電気伝導度をその場で計測する機能を備えたマルチプロブ顕微鏡の開発を行う。開発の完了後は、超伝導材料について、ミクロン～ナノスケールまでの微小な試料に直接局所的な高圧力を導入し、転移温度の高温化がなされるかを従来の巨視的結果と比較しながら調査する。また応力機能性が期待される他の材料についても測定を試みる。

3. 研究の方法

(1) ナノスケール局所応力導入型多探針電気伝導度計測装置開発:

世界的にも未開拓の分野である、ナノスケールレベルまでのサイズ効果・局所高圧力での電気伝導度を評価できる装置技術を確立することを目指した。その実現には多探針装置と、局所応力印加装置とを複合化する必要がある。局所応力印加装置には、先述した高分解能な非光学式原子間力顕微鏡(AFM)を応用した。多探針装置には超高真空対応走査電子顕微鏡および真空容器が必要となるが、これには、研究代表者が在学中に開発した超高真空独立四探針 STM 装置が東京大学・長谷川修司教授より譲渡されたため、それを改良して用いた。これに追加する方法で新たに必要となる極低温槽(液体 He 溜め込みタイプで、減圧により 1K 程度まで冷却可能

なもの)および走査型プローブ顕微鏡コントローラーを購入し、肝要な部分を独自にカスタマイズして用いた。具体的には、多探針ヘッドおよび圧力を導入するためのカンチレバーヘッド(すなわちすなわちAFMヘッド)、仕様が特殊な高電圧駆動回路およびAFMプリアンプ等は研究代表者の背景を活かし、自作した。

特に、多探針ユニットおよびカンチレバー駆動ユニットのアプローチ粗動機構にPan-type walkerを採用して機械的に堅牢なユニットの開発を行った。Pan-type walkerは高いrigidityを有し、極低温動作も世界的に実績が高い。例を挙げると、Hamburg大学のR. Wiesendanger教授らを始めとする世界最先端の走査型プローブ顕微鏡グループで採用されている。発明者であり世界的に著名な高温超伝導材料の研究者(Nature 403, 746(2000), 同 411, 920(2001), 同 413, 282(2001)等)である米国ヒューストン大学S.H. Pan教授とのこれまでの共同研究において、研究代表者は直接指導を受けた経緯がある。現在でも大変建設的な交流関係にあり、有利な状況の下で装置開発を行うことができた。

先述した装置開発に加え、カンチレバーの先端についても、試料サイズに応じて圧力印加できるように、走査型プローブ顕微鏡技術を用いて平坦加工を行った。

電気伝導計測のためのプローブに(カーボン)ナノチューブを担持する技術については、東京大学長谷川修司教授に御助言をいただきながら、独自に新たな担持技術を開発した。

試料サイズが小さいとき(試料とカンチレバー先端または探針のサイズが同程度で、位置決めが難しいとき)は、試料を基板側ではなく、先述の担持方法により探針側に担持する。これに必要な、試料のカンチレバー先端平坦面への担持技術も、走査型プローブ顕微鏡を応用することにより開発した。

(2) ナノスケール局所応力による超伝導材料などの電気伝導度変化の計測:

スピントロニクスオーバー錯体について測定を試みるべく、先述した担持方法技術を開発した。超伝導材料については今後も継続して行っていくが、スピントロニクスオーバー錯体については、顔料などで入手しやすいプルシアンブルーおよび類似錯体などについて電気伝導度計測の準備を行った。近年プルシアンブルー類似材料について磁性相転移温度付近で電気伝導度が変化することが報告されている。スピントロニクスオーバー錯体の磁性相転移は、格子歪みで配位子場を変化させる結果、中心の磁性金属原子(イオン)のスピン状態が変化することにも起因する。この歪みを局所的に導入してナノスケール電気・磁気

機能性材料としての可能性を今後も探る。

(3) 高分解能超高真空走査型トンネル顕微鏡を用いた基板材料表面超構造観察:

本研究テーマでの試料基板として有用であるチタン酸ストロンチウム基板(SrTiO_3)の(100)面について原子分解能観察を行った。併せて、そのために必要な超高真空走査型プローブ顕微鏡の立ち上げも完了した。

4. 研究成果

(1) 局所応力導入型多探針電気伝導度測定装置の開発

①装置本体

多探針顕微鏡ユニットの試作を行った。鍵となるPan-type walkerを用いたXY方向およびZ方向(試料表面垂直方向)に駆動可能な粗動機構を、それぞれの方向別に開発し、堅牢な駆動ユニットを実現することに成功した。冷凍機(クライオスタット)上に搭載する多探針顕微鏡ステージについては、電子銃の移設が予定よりも遅れたため、現在設計が進行中である。多探針顕微鏡ステージに電子銃が組み込まれるなど、装置環境が整い次第、計測を実施する。

②周辺技術

スピントロニクスオーバー錯体材料であるプルシアンブルーについて、原子間力顕微鏡の探針(カンチレバー)先端に微小試料($1\mu\text{m}$ 程度かそれ以下)を担持する技術を、走査型プローブ顕微鏡(SPM)技術を応用して開発した。最適な条件出しは現在も進行中である。

タングステン探針先端へのカーボンナノチューブの担持を、走査型プローブ顕微鏡(SPM)技術を用いた手法により可能にした。本手法では、探針先端の電場を高くすると同時に、探針先端に付着するカーボンナノチューブの長さが空間的制限により限定されるため、より細やかな担持制御ができるようになった。

(2) 高分解能超高真空走査型トンネル顕微鏡を用いた基板材料表面超構造観察

チタン酸ストロンチウム基板は、強相関の振る舞いを利用した熱電材料など、スピントロニクスとして応用が期待されている材料である。この材料の表面超構造として $\text{SrTiO}_3(100)-\sqrt{5}\times\sqrt{5}-R26.6$ という構造がある。この構造は超高真空中で加熱することにより形成される構造であるが、格子間隔の $\sqrt{5}$ 倍周期で現れる構造が、酸素欠陥によるものなのか、結晶内部より析出してきたストロンチウム原子によるものなのか、それ以外の構造に起因するものなのか、分かっていな

い。これを明らかにするために高分解能な走査型トンネル顕微鏡 (STM) による表面構造観察を行った。

その結果として代表的な STM 観察像を図 1 に示す。図中の挿入線図のうち、実線の正方形は単位胞 (ユニットセル)、水色丸印は酸素の原子軌道を示す。このユニットセルとその内部にある酸素原子位置を考えると、従来の酸素欠陥構造 (模式図: 図 2 (b)) では説明がつかない構造であることが明らかとなった。一方で、酸素原子位置は、もう一つの有力なモデルであるストロンチウム (Sr) 吸着原子構造モデル (模式図: 図 2 (a)) と合致している。しかし、Sr 原子が存在する周辺の構造の STM 像 (図 1 観察像中の点線部) が、モデルと一致しておらず、今後の状態密度マッピングや、さらなる高分解能観察を行う必要がある。

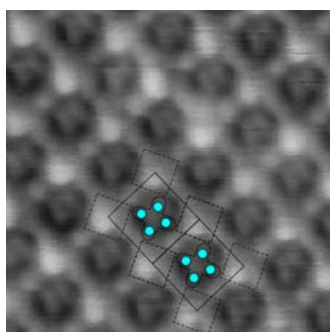


図 1 代表的な STM 観察像

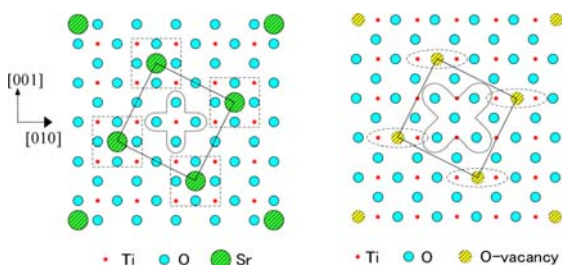


図 2 (a) Sr 吸着原子モデル

図 2 (b) 酸素欠陥モデル

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 1 件)

- ① Ichiro SHIRAKI, Kazushi MIKI, “SrTiO₃(100)-√5×√5-R26.6 surface observed by high-resolution scanning tunneling microscopy”, Surface Science 605, 1304-1307 (2011) 査読有

[学会発表] (計 2 件)

- ① Ichiro SHIRAKI, Kazushi MIKI, “High resolution STM imaging of a unit cell of SrTiO₃(100)-√5×√5-R26.6° surface superstructures”, March Meeting 2012 of The American Physical Society, 2012年2月29日, 米国ボストン
- ② Ichiro SHIRAKI, Kazushi MIKI, “High resolution scanning tunneling microscope (STM) image of SrTiO₃(100)-√5×√5-R26.6° surface”, March Meeting 2011 of The American Physical Society, 2011年3月21日, 米国ダラス

[その他]

ホームページ等

http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DisInfo.Scholar?ID=57F88852D1F4BCD

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白木 一郎 (SHIRAKI ICHIRO)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号: 10399389

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし