

量子ナノ材料研究チーム

Quantum Nanoscale Materials Research Team

チームリーダー 石川 哲也
ISHIKAWA, Tetsuya

当研究チームでは、放射光を用いた実空間分布計測を中心にナノ材料研究を推進している。実空間での表面評価法である STM に新たな機能を付与し分析とマニピュレーションの双方で新しい試みを展開している。特に、局所的な電子状態を制御し、ナノスケールの微細構造を構築、あるいは分析する技術を開発・応用している。また本年度から、コヒーレント散乱顕微法によるナノメートル分解能での三次元計測手法の応用も視野にいれ、新たな方向性を探っている。なお当チームのチームリーダーは平成 16 年 12 月までは桑原裕司が勤務し、平成 17 年 1 月から石川哲也・石川 X 線干渉光学研究室主任研究員が就任した。

1. 放射光 STM 開発とその応用 (桑原, 青野, 長谷川, 石井, 北本, 中山, 斉藤, 関谷, 田口, 広常, 真鍋, 大西, 高橋, 武尾)

実空間情報を与え、原子サイズの空間分解能をもつ STM は、周期性の有無によらず適用でき、ナノサイエンスの主要ツールである。しかし、STM には原子種を同定できない決定的な不便がある。当研究チームでは、BL19LXU において特定元素の励起エネルギーにあわせた超高輝度・単色硬 X 線を絞り、STM 観察点に入射しその場観察を行い、物質表面の状態・組成分析を原子分解能で行えるシステムを開発してきた。具体的には本年度、 $\phi 10 \mu\text{m}$ のビームを超高真空中 STM 測定点に、精度良く短時間で合わせこめるようにし、チョッパーとロックインアンプによる信号測定系の高機能化を行った。高輝度 X 線照射自体による基板表面への不要な影響を取り除いて、元素分析のため Si(111) 清浄表面上の Ge ナノアイランドを測定した (Ge 吸収端の上下で光を入射し、それぞれの STM 像を差分する)。ただし凹凸像の単純な差分でなく、トンネル電流自体の微弱な差分をとる高精度な手法を開発した。ビームを二次元集光し、全反射条件によりノイズ低減し、不要な放出電子電流を抑えるためカーボンナノチューブ探針を用いた。その結果、画像内の Ge ナノアイランドのみに吸収端上下で変化が生じる現象が得られた。これは Si 上で Ge の元素識別を示す現象である。

有機系の分子スケール構造・反応制御には、有機分子の持つ多種の機能をナノスケールで応用展開できる期待がある。当研究チームでは、自己組織化した有機 (ジアセチレン) 単分子膜に STM 探針を用いてパルス刺激を与え、直線重合鎖を作ることに成功している。3 重結合を持つこの系は、 π 電子共役系で導電性が期待され、ナノワイヤーやナノスイッチへの応用に加え、一次元系の物性に大きな関心が持たれている。我々は本年度、上記の系において重合時の反応電流と異なる、重合分子鎖への異常電流を観測した。そのメカニズムの解析から、それがポーラロンに由来するキャリア注入であることを示した。これにより、一次元の有機単分子鎖の形成と、その機能制御を行うことに成功した。

また装置として、独立に駆動する 2 探針を有する STM を

開発してきた。本年度、この装置を用いて有機 (ポリジアセチレン) 超薄膜の局所導電性を評価した。その結果、有機超薄膜の μm サイズドメイン内で抵抗測定に成功し、それが従来の抵抗値よりも 5 桁低いことを示した。これは、従来の測定が孤立した複数のドメインをまたぐ形で行われた結果、ドメイン境界の抵抗を測定していたためと考えられる。さらにこの薄膜について、ヨウ素ドーピングの効果も確認し、やはり従来のドーブ試料よりも 5 桁低い抵抗値を得た。この事実は、新しいマイクロドメインの測定法の有効性を示している。

各種デバイスの微細化に伴い、ナノ領域の光物性評価が重要になってきている。とくに理想的な量子細線構造であるカーボンナノチューブ (CNTs) は、光素子への応用が期待される一方、そのわずかな構造の違いにより電子構造が大きく変化することが知られている。そこで本年度、光物性評価を目的として、個々の CNTs の電子状態解析をトンネル電流誘起発光により行った。その結果、個々の CNTs の金属的、半導体的な違いを発光特性から区別することができ、その発光メカニズムが CNTs のいわゆる van Hove 特異点間における対称的光学遷移によることを示した。

電子デバイスでは半導体以外に、強誘電体の表面が非常に重要な役割を担う。ここでは素子の微細化に伴い、ナノスケールの平坦さが求められる。当研究チームではピエゾ素子、SAW 素子、光変調素子、SHG 素子など多様な用途を持つ LiNbO_3 、 LiTaO_3 について、きわめて簡便なプロセスによる表面の原子スケール平坦化に成功した。その表面構造を SPM で観察し、さらに同軸型直衝突低速イオン散乱分光を用い、応用上重要である表面近傍の構造と終端元素を明らかにした。

2. コヒーレント散乱顕微法のナノ材料への応用 (石川)

コヒーレント X 線散乱データの位相回復を行って三次元実空間電子密度分布を求めるコヒーレント散乱顕微法は、いままで主として手法開発を中心に進められてきた。テストパターンによる二次元投影顕微法で 10 nm 以下の分解能が達成され、三次元での 10 nm に迫る分解能が実現されたことから、本格的にナノ材料に応用することになった。従来この方法の最大の難点は、ダイレクトビームと前方散乱

が重なり、フーリエ成分の低周波側のデータが取れないことであった。これは、試料の外形を決める重要な部分であるため、従来は低周波成分を光学顕微鏡などの他の手法で補う方法が取られていた。

本年度、GaN量子ドットを試料として、ダイレクトビームで欠落したデータがどの程度であれば三次元実空間電子密度分布を再構成できるのかに関して、系統的な研究を実施し、欠落部が中心スペクトルの内部に制限されていれば、再構成可能との結論を得た。この知見は、コヒーレント散乱顕微法の応用可能性を広げるものであり、特にX線自由電子レーザーによる一分子構造解析を行う際には、ここで得られた知見に基づいた計測装置構成を行うことが決定的に重要になる。

The Quantum Nanoscale Materials Research Team has been developing synchrotron radiation (SR) instrumentation for nano-materials research with a view to real space distribution. Scanning tunneling microscopy under SR x-ray irradiation is approaching element-specific surface structure analysis. Another technique for real-space observation, coherent scattering nanoscopy, was added to the program this year. Dr. Tetsuya Ishikawa was appointed team leader in January 2005.

Staff

Head

Dr. Tetsuya ISHIKAWA (from January, 2005)

Dr. Yuji KUWAHARA (up to December, 2004)

Visiting Members

Prof. Masakazu AONO (Nano Mater. Lab., NIMS, Dept. Mater. Life Sci., Osaka Univ.)

Dr. Tsuyoshi HASEGAWA (Nano Mater. Lab., NIMS)

Dr. Masashi ISHII (JASRI)

Mr. Katsuyuki KITAMOTO (Dept. Math. Sci., Osaka Pref. Univ.)

Assoc. Prof. Yuji KUWAHARA (Dept. Mater. Life Sci., Osaka Univ.)

Dr. Tomonobu NAKAYAMA (Nano Mater. Lab., NIMS)

Dr. Akira SAITO (Dept. Precis. Sci. Technol., Osaka Univ.)

Assoc. Prof. Tetsuji SEKITANI (Dept. Phys. Sci., Hiroshima Univ.)

Assoc. Prof. Yukihiro TAGUCHI (Dept. Math. Sci., Osaka Pref. Univ.)

Trainees

Mr. Shinji HIROTSUNE (Dept. Phys. Sci., Hiroshima Univ.)

Mr. Ken MANABE (Dept. Mater. Life Sci., Osaka Univ.)

Mr. Syuji ONISHI (Dept. Mater. Life Sci., Osaka Univ.)

Mr. Koji TAKAHASHI (Dept. Mater. Life Sci., Osaka Univ.)

Mr. Atsushi TAKEO (Dept. Mater. Life Sci., Osaka Univ.)

誌 上 発 表 Publications

[雑誌]

(原著論文) *印は査読制度がある論文

Takami K., Mizuno J., Akai M. K., Saito A., Aono M., and Kuwahara Y.: "Conductivity measurement of polydiacetylene thin films by double-tip scanning tunneling microscopy", *J. Phys. Chem. B* **108**, 16353–16356 (2004). *

Saito A., Matsumoto H., Ohnisi S., Akai-Kasaya M., Kuwahara Y., and Aono M.: "Structure of atomically smoothed LiNbO₃(0001) surface", *Jpn. J. Appl. Phys. Pt.1* **43**, 2057–2060 (2004). *

Saito A., Yoshioka S., and Kinoshita S.: "Reproduction of the morpho butterfly's blue: arbitration of contradicting factors", *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **5526**, 188–194 (2004). *

Takami K., Akai M. K., Saito A., Aono M., and Kuwahara Y.: "Construction of independently driven double-tip scanning tunneling microscope", *Jpn. J. Appl. Phys. Pt.2* **44**, L120–L122 (2005). *

口 頭 発 表 Oral Presentations

(国際会議等)

Saito A., Matsumoto H., Onishi S., Akai M. K., Kuwahara Y., and Aono M.: "Atomic-scale smoothing and structural analysis of LiNbO₃ surface", 2003 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials (SSDM 2003), Tokyo, Sept. (2003).

Saito A.: "Interactions entre la lumière et les nanostructures biologiques: de nouvelles applications", 4èmes Rencontres Scientifiques Francophones du Kansai (RSFK), (Institut Franco-Japonais du Kansai), Kyoto, Apr. (2004).

Kuwahara Y., Akai M. K., Takami K., Saito A., and Aono M.: "Electronic properties and electric conductance of organic molecules", 3rd Swiss-Japanese Nanoscience Workshop, (RIKEN and National Institute for Materials Science), Nara, June (2004).

Uemura T., Aono M., and Kuwahara Y.: "Tunneling-current-induced light emission from individual carbon nanotubes", 16th Int. Vacuum Congr. (IVC-16)/12th Int. Conf. on Solid Surfaces (ICSS-12)/8th Int. Conf. on Nanometer-Scale Science and Technology (NANO-8)/17th Vacuum National Symp. (AIV-17), (Associazione Italiana del Vuoto and International Union for Vacuum Science, Technique and Applications), Venice, Italy, June–July (2004).

Saito A., Yoshioka S., and Kinoshita S.: "Reproduction of the morpho butterfly's blue : arbitration of contradict-

ing factors”, SPIE Ann. Meet., Conf. on Optical Engineering, Conf. on Stray Light in Optical Systems: Analysis, Measurement, and Suppression, Denver, USA, Aug. (2004).

Saito A., Shimizu K., Ohnishi S., Akai M. K., Kuwahara Y., and Aono M.: “Structural study of metallic growth on yttria-stabilized zirconia single crystal by coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy”, 2004 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials (SSDM 2004), (Japan Society of Applied Physics), Tokyo, Sept. (2004).

(国内会議)

高見和宏, 水野純, 石井孝典, 赤井恵, 齋藤彰, 青野正和, 桑原裕司: “導電性有機超薄膜の電気伝導特性評価: 独立駆動二探針 STM 法による”, 関西薄膜・表面物理セミナー, (応用物理学会), 生駒, 12 月 (2003).

太田黒敦彦, 西原清仁, 赤井恵, 齋藤彰, 桑原裕司, 青野正和: “金属微粒子を用いた量子ポイントコンタクトの制御”, 関西薄膜・表面物理セミナー, (応用物理学会関西支部薄膜・表面物理分科会), 生駒, 11 月 (2004).

樋口裕一, 山本優介, 赤井恵, 齋藤彰, 桑原裕司, 青野正和:

“ポリジアセチレン重合鎖の形成とそのメカニズムの解明”, 関西薄膜・表面物理セミナー, (応用物理学会関西支部薄膜・表面物理分科会), 生駒, 11 月 (2004).

齋藤彰: “モルフォ蝶再現基板「赤色モルフォ」の試み”, 第 5 回構造色シンポジウム, (浜松医科大学), 浜松, 11 月 (2004).

山本優介, 宮村友輔, 赤井恵, 齋藤彰, 桑原裕司, 青野正和: “単一分子鎖への STM 探針による直接電荷注入”, 第 52 回応用物理学関係連合講演会, さいたま, 3-4 月 (2005).

大西秀治, 武尾篤, 齋藤彰, 桑原裕司, 青野正和: “LiNbO₃, LiTaO₃ 表面の超平坦化とその構造解析”, 第 52 回応用物理学関係連合講演会, さいたま, 3-4 月 (2005).

真鍋賢, 齋藤彰, 北本克征, 高橋浩史, 広常慎治, 田中義人, 石川哲也, 辛埴, 桑原裕司, 青野正和: “放射光 STM 装置を用いた実空間・原子スケールでの元素識別への試み”, 第 52 回応用物理学関係連合講演会, さいたま, 3-4 月 (2005).

植村隆文, 古本雅子, 中野剛志, 赤井恵, 齋藤彰, 桑原裕司, 青野正和: “トンネル電流誘起発光解析による個々の多層カーボンナノチューブからの発光特性解析”, 第 52 回応用物理学関係連合講演会, さいたま, 3-4 月 (2005).