

研究課題別評価

1. 研究課題名: 原子直視法によるナノコンタクトの光機能探索

2. 研究者氏名: 木塚徳志

研究員: 前薗好成(平成 16 年 4 月 1 日～平成 18 年 1 月 31 日)

3. 研究のねらい

ある局所構造一つの示す光学特性を測定し、その構造の素因子である結晶構造、外形、表面、転位、および点欠陥と光学特性の関係を明らかにすることは、光研究の本質的な目標の 1 つである。微粒子、原子クラスター、ナノメートルワイヤー、原子ワイヤーおよび固体量子ドットは、今後の微細光デバイスとなりうるナノメートルサイズ構造であり、その基礎光学特性や光機能は、今、この目標に対応して研究すべき対象になっている。局所構造といっても、ナノメートルという原子数が意識される大きさゆえに、本研究では、原子レベルの構造観察を基盤として、その微細構造個別の分光や光反応を実験する、「原子空間のその場光実験法」ともいうべき、空間分解能を飛躍的に向上させた手法を開発することを第一のねらいに掲げた。この原子直視観察法は、本研究者が本プロジェクト開始以前に基礎を構築し、光研究のために最適化と改良を続けてきた手法である。単純な静的構造観察だけでなく、ナノ構造をその場で合成し、その原子ダイナミクスを連続的に捉え、かつ、光学特性とともに、力学・電気伝導特性をも同時に解析できる新たなナノ構造の総合的実験手法を構築することを目指した。研究手法から開発し、最終的な研究成果の独創性を、その時点から高めるという姿勢をとった。この実験法の有用性を示す上でも、物質研究の成果を得る上でも、この手法を金属、半導体およびセラミックスナノ構造・ナノコンタクトに応用展開し、その光機能を探ることを、本研究の第二のねらいとした。

4. 研究成果

4-1 手法開発

開発の母体機となる原子直視顕微鏡主要部が独自製作であるため、これに付加する機器やソフトウェアも、全て自主設計、製作になった。具体的に関与した主な機器は、試料全域光照射系、試料全域光検出系、光照射位置検知用微細プローブ観察系、光照射型ナノ試料制御系、光検知型ナノ試料制御系、電子顕微鏡本体のゴニオメータ、試料位置制御系、高分解能観察像と信号同時記録系、解析ソフトウェア、である。以上の装置、機器、記録・解析系を組み入れて、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(図1)。



図 1

4-2 応用研究

上記の手法を用いた研究結果について以下に述べる。

・単相ナノコンタクト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コンタクトの独自のその場合成が可能になった。例は、シリコンナノワイヤー、カーボンナノチューブ、フラーレンナノウィスカーの他、従来合成できないとされていたイリジウム、ロジウム、パラジウムの原子ワイヤーなどである。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。

・金ナノコンタクトの光スイッチ機能

金のナノコンタクトに波長 504 nm の光を照射すると、ある最小断面のときにだけ、光照射によって電気伝導が二値化し、このコンタクトがスイッチング機能を有することを見出した。

・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ィスカーを、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(図2)。出発材料であるフラーレンナノウィスカーは、ごく簡便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。

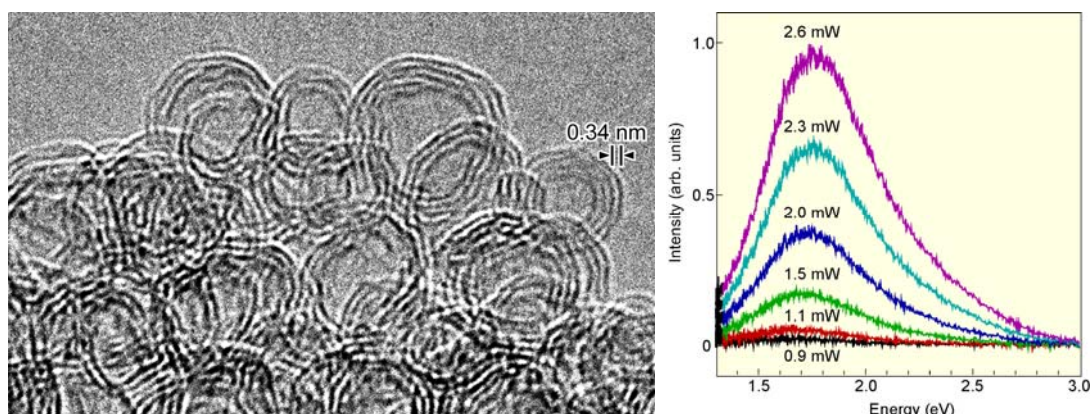


図 2

・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。個別分光では、まず、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(図 3a)や自作シリカプローブ(図 3b)を粒子個々に接近させ、個別に分光した。構造観察の原子分解能を保ったまま(図 3c)、130 K の測定が可能となり(図 3d)、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るようになった。

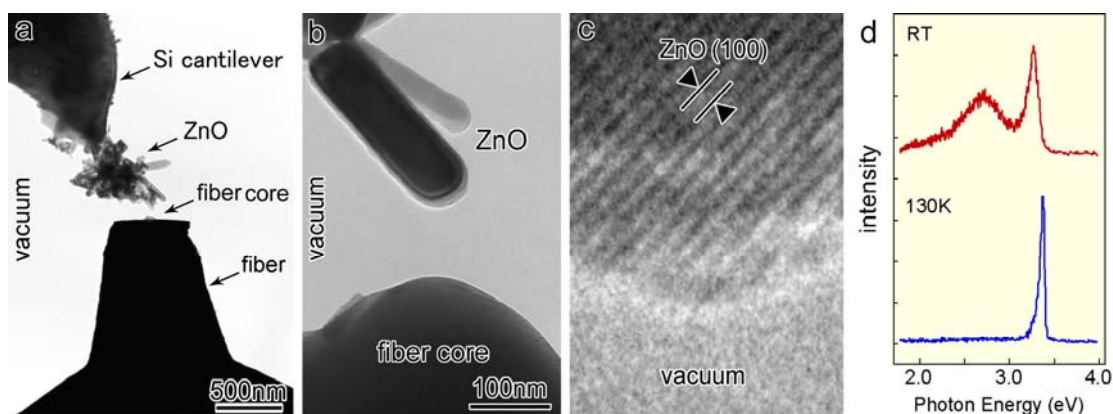


図 3



図 4

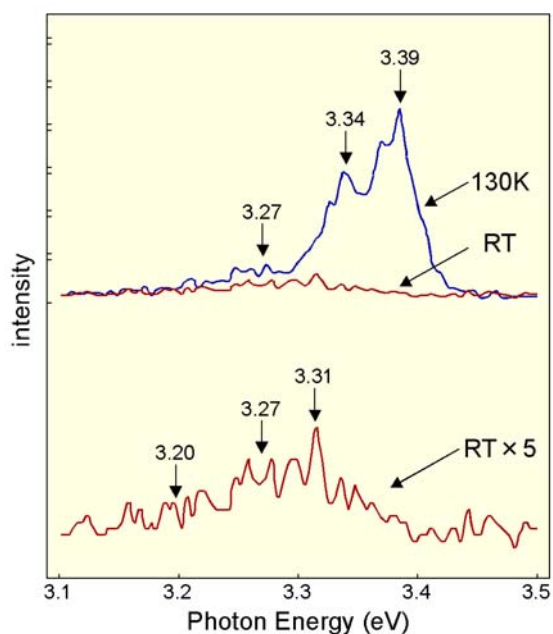


図 5

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(図 4, 図 5). このように本研究では、合計 10 以上の方法によってナノコンタクトの発光・分光ができるようになった. 図 4, 図 5 のようにナノ微粒子のナノスケール・原子スケールの形状・構造・サイズ評価と対応させて、発光スペクトルおよびその温度変化を解析できることは本研究の大きな特徴である.

5. 自己評価

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. 本研究の構想は、本プロジェクト採用以前からあったが、実際の行動を始めたのは、予算が現実性を帯びた採用決定以降である. 装置の設計を含め、実験手法の全体の具体的案出からはじめた本研究が、3年の期間で、原子分解能と個別分光を両立させるという技術上の障壁を克服した段階にまでなったことは、狭

い評価では当初の計画案を越えた成果を得たと表現でき、発展的な展望をすれば個別分光の新たな道を拓いたと言及できるような気がする。

具体的に各成果を自己評価していく。

(1) 光学機器を組み込んだ上での原子分解能の実現

透過型電子顕微鏡の空間分解能は、標準的構成で静的観察すれば、格子像レベルであることが今では普通である。しかし、その場観察装置が付加すると、必ずしもそうではなくなる。特に、本研究で扱った試料操作や変形のような力学操作の導入は、検鏡対象の振動を増幅するとともに、付加装置そのものがポールピースの磁場を擾乱し、空間分解能を著しく低下させる。本研究のように、あまりにも多くの装置を付加するとき、原子分解能は達成されないと予想するのが、この分野では常識である。本研究では、このため、導入機器全てに対し、振動、温度変化、気圧変動、および磁場変動を極力抑える配慮をした。この結果、標準試料を観察すれば、0.14nm の 2 次元格子像と 0.10nm の 1 次元格子像が観察できるようになった。これは、本研究ほどの付加装置があるにも関わらず、空間分解能が同構成の電子顕微鏡より優れていることを示す、やや皮肉的な結果である。光学測定と両立する本研究の原子分解能はこうした結果実現されたものであって、電子顕微鏡開発を継続してきた研究者だけがなせる成果である。この分解能の実現と、周辺機器の最適化は、ナノ構造観察の性能を向上させ、多くの論文発表につながっている。

(2) 試料低温観察

加熱や冷却の試料温度制御も、また、電子顕微鏡その場観察の代表的技法でありながら、現在でもなお、半導体レベルの原子分解能を達成することが難しい。特に設計段階からこのような温度制御をしようすると、それだけでも数年単位の仕事になる。本研究では、130K の冷却によって酸化亜鉛粒子の励起子発光の先鋭化を検出し、非晶質カーボンの 2000K 級加熱により、発光性を示すカーボンナノカプセル生成を見出した。すなわち、本プロジェクトで開発したこうした温度制御機構は、本光研究に確実に寄与している。

(3) 個別分光

シリカファイバー、もしくは、それを加工した近接場光学プローブを用いた光学系の導入による局所構造の発光スペクトル検出は、本研究の主眼とする目的の一つである。特に開口径の小さな近接場光学プローブは集光の選択性を高め、従来の広域から集光する方法とは一線を画する。一般の近接場光学顕微鏡では、プローブと局所構造と平面的位置関係、および接近距離の評価が難しいが、原子分解能が達成された本研究では、この点は全く問題にならない。したがって、上記の近接場光学プローブの選択性とも相まって、ナノ構造分光の局所性という点では、現在最も優れた水準にあると言えよう。ただし、本手法の局所解析能が高く、数ナノメートルの粒子に対しても観察配置できるとは言っても、良く知られているように、ナノ構造の発光量は微小であり、それが検出できなければ意味をなさない。近接場光学プローブを含めた検出系の集光効率の改善は、今後も継続すべき課題であり、それには、プローブの形状までも解析できる本手法が最も有効である。

(4) 応用研究

期間半ばで見出されたカーボンナノカプセルは、出発材料のフラーレンナノウィスカー自体の独創性の高さも加わって、光機能探索と題した本研究の応用例としてまず紹介すべきナノ構造になった。生成の発見から、その原子過程と構造、電気伝導特性、力学特性、そして発光特性までが解析された。一つの手法による材料研究としても希有な例ではないかと思う。酸化亜鉛粒子は、前項に既述のごとく室温・低温で個別分光し、その形状・サイズ・周辺との配置関係との関係を解析した。集合体試料からの統計的発光スペクトルの分解とも言うべき測定は本手法独自のものである。手法が完成して間もないこともあって、現在はこうした応用例が少ないが、今後は、こうした応用研究が中心となり、従来手法では解析できない、各構造個別の光機能、およびその起源を探索することになる。

応用研究の成果は、いずれも、本研究題目のナノコンタクトの光機能探索に対応し、本開発手法によってのみ得られるものであり、本研究手法開発の意義の一端を見出すことができる。

6. 研究総括の見解

木塚氏は、原子レベルの構造観察を可能とする電子顕微鏡により成果を挙げてきたが、今プロジェクトではこのシステムに更にレーザー励起と近接場顕微鏡による光学実験の装置を装着して、ナノシステムの光学特性の解明を試みた。その結果、金の最小断面をもつナノコンタクトにおいては、504nmの光照射下では電気伝導度のスイッチング機能を持つことを見出した。更に酸化亜鉛微粒子の一個一個を選んでカソードルミネッセンスを測定することを可能にして、その個別分光にも成功した。

更にこの系を120Kの低温で光学特性を観測できるシステムを組み立て、今後は他のナノ結晶系の個別分光を展開して、新たな現象の発見に結びつけてほしい。

7. 発表

7-1 原著論文(17報)(主要論文は(1)-(3))

- 1) Tokushi Kizuka, Yasuhiro Takatani¹, Koji Asaka and Ryozo Yoshizaki, *Measurements of the atomistic mechanics of single crystalline silicon wires of nanometer width*, Phys. Rev. B **72**, 035333 (2005) (6 pages). (selected in Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology Vol.12, Issue 4 in Structural Properties (July 25, 2005)).
- 2) Koji Asaka and Tokushi Kizuka, *Atomistic dynamics of deformation, fracture, and joining of individual single-walled carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **72**, 115431 (2005) (5 pages). (selected in Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology Vol.12, Issue 15 in Carbon Nanotubes, C60, and Related Studies (October 10, 2005))
- 3) Koji Asaka, Ryoei Kato, Yoshinari Maezono, Ryozo Yoshizaki, Kun'ichi Miyazawa and Tokushi Kizuka, *Light-emitting filaments composed of nanometer-sized carbon hollow capsules*, Appl. Phys. Lett. **88**, 51914 (2006) (3 pages). (selected in Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology Vol.13, Issue 6 in Carbon Nanotubes, C60, and Related Studies (Feb.13, 2006))

- 4) Koji Asaka, Ryoei Kato, Kun'ichi Miyazawa and Tokushi Kizuka, *Buckling of C_{60} whiskers*, Appl. Phys. Lett. **89**, 071912 (2006) (3 pages).(selected in Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology Vol.14, Issue 9 in Carbon Nanotubes, C60, and Related Studies (August 28, 2006))
- 5) Koji Asaka, Ryoei Kato, Kun'ichi Miyazawa and Tokushi Kizuka, *Deformation of multi-walled hollow carbon nanoparticles*, Appl. Phys. Lett. **89**, 191914 (2006) (3 pages).

他 12 報

7-2 解説・著書(12 報)

- 1) 科学立国日本を築くー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
- 2) メゾスコピック村のアリス ナノスケール物理の驚きと快感
分担執筆(木塚徳志:第9章 金原子1個ずつ並ぶネックレス)パリティブックス、パリティ編集
委員会編(勝本信吾責任編集)(丸善 2003 年)p118-128

他 10 報

7-3 特許出願(4 件)

- 1) 発明の名称:透過型電子顕微鏡と近接場光学顕微鏡の複合型顕微鏡
出願人:国立大学法人筑波大学
発明者:木塚徳志
特許出願2006-156571 出願日:2006年6月5日
- 2) 発明の名称:マイクロカンチレバーのばね定数実測方法
出願人:国立大学法人筑波大学
発明者:木塚徳志
特許出願2006-54035 出願日:2006年2月28日

他 2 件

7-4 招待講演(11 件)

- 1) 木塚徳志, ナノメートル構造の塑性変形と破壊現象の原子直視観察, 半導体計測・評価技術ネットワーク つくば半導体コンソーシアム第1回ワークショップ(2006,10,12)
- 2) 木塚徳志, その場電子顕微鏡法によるナノチューブの形成・変形過程の原子ダイナミクスと物性解析, 日本物理学会シンポジウム:カーボンナノチューブの欠陥と物性(2005, 9, 20)

他 13 件

7-5 受賞(9 件)

- 1) 科学技術映像祭 総理大臣賞(2005 年 4 月 22 日)
未来を創る科学者達 2004 アトムファクトリー 原子の世界からのライブ中継～木塚徳志～

授与:財団法人 日本科学技術振興財団、財団法人 日本科学映像協会、社団法人 映像文化製作者連盟 財団法人 つくば科学万博記念財団

- 2) Int. Metallographic Contest, 2-nd (2004) in Class in Electron Microscopy-Transmission and Analytical, Tokushi Kizuka and Yasuhiro Takatani, “Images of Silicon Wires of Nanometer Width” (The Int. Metallographic Society and ASM Int.)
- 3) Int. Metallographic Contest, 3-rd (2004) in Class in Unique, Unusual, and New Techniques in Microscopy, K. Asaka, F. Deng and T. Kizuka, “Atomistic Analysis of Preparation, Deformation, Fracture and Joining Single-walled Nanotubes”, (The Int. Metallographic Society and ASM Int.)

他 6 件

7-6 新聞・報道(10 件)

- 1) NHK 教育, 2005, 4, 30,「未来を創る研究者達 2004 -アトムファクトリー原子世界からのライブ 中継- 木塚徳志」(29 分)
- 2) 朝日新聞, 2005, 3, 19,「原子のライブ」
- 3) 日刊工業新聞, 2003, 10, 23,「1本の単層カーボンナノチューブ 機械強度・電導性を測定」

他 7 件

7-7 その他国際・国内会議発表

- 1) 国際会議 39 件
- 2) 国内会議 75 件