

Atomic-Scale Images of the Growth Surface of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ Thin Films

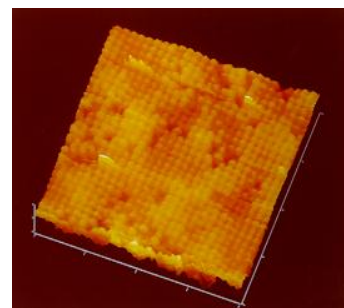
K.Koguchi, T.Matsumoto, and T.Kawai
Science **267**, 71-73 (1995).

高温超伝導体の核心である、銅酸素面 (CuO_2 シート) について、走査トンネル顕微鏡を用いてはじめて原子分解能観察に成功した。

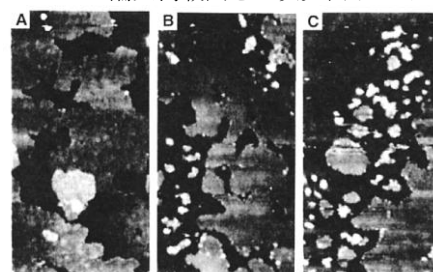
原子画像は本論文のハイライトではあるが、固体化学の立場からむしろ重要なのは、元素置換に伴う局所構造の変化である。本研究では高温超伝導体の母体物質で無限層と呼ばれる物質の薄膜の STM 観察を行った。この無限層物質は、2 価の負電荷を持つ CuO_2^{2-} シートと 2 価のカチオンの交互積層構造で成り立っている。カチオンを Sr から Ca に置換することで、ステップエッジに析出物が現れることがわかった。つまり、Ca の原子半径は Sr よりも大きいので、結晶格子に入りきらない。結果として、結晶中ではカチオンの欠損を補うために、Cu の平均電荷が正に傾き、ホールドーピングが起こると考えられる。

このような秩序を持たない欠陥や析出物は X 線など、他の方法では観測できないので、局所構造を明らかにできる走査トンネル顕微鏡が真価を発揮した研究といえる。

無限層のような多元系酸化物表面の研究には、ストイキオメトリーを制御した微妙な物質合成と、原子分解能を有する測定技術の両立が求められる。本研究は、前年に開発したレーザーアブレーション薄膜合成装置と超高真空走査トンネル顕微鏡が複合した装置（下記関連論文）の成果である。



超伝導体の原子像
論文掲載図を三次元表示に加工



ステップエッジでの Ca の析出

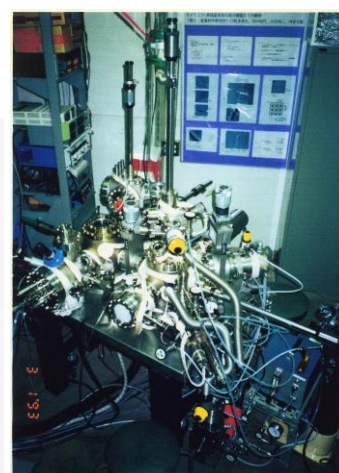
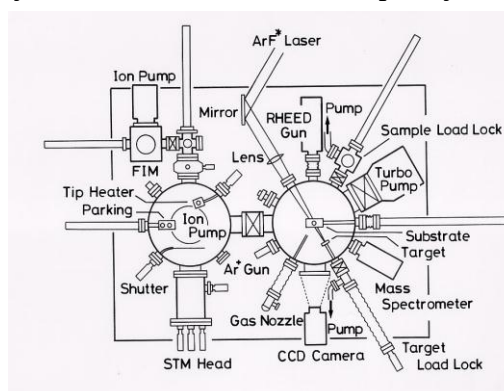
本論文の準備となった研究

A scanning tunneling microscopy study of laser molecular beam epitaxy on $\text{SrTiO}_3(100)$ surface.

T.Matsumoto, H.Tanaka, K.Koguchi,
T.Kawai and S.Kawai

Surface Sci. **312**, 21-30 (1994).

レーザーアブレーション薄膜合成装置と超高真空走査トンネル顕微鏡の複合装置の開発した。



本論文から発展した研究

Probing of the density of states near the Fermi level in $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CuO}_2$ infinite layer thin films by STM/STS.

K.Koguchi, T.Matsumoto, and T.Kawai, *Physica C* **258**, 47-52 (1996).

ドーピングにより、不均一な電子状態が生じることを、走査トンネル分光で明らかにした。

A Scanning Tunneling Microscopy Study of Electrostatic and Proximity Effect in Tip-Assisted Migration and Desorption of DNA Base Molecules on SrTiO₃

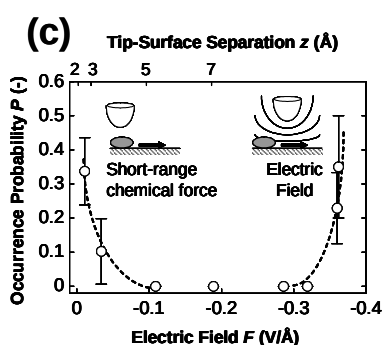
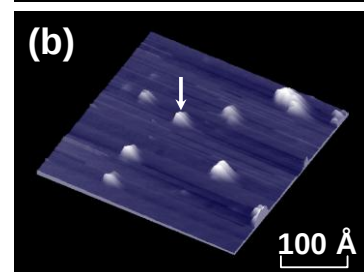
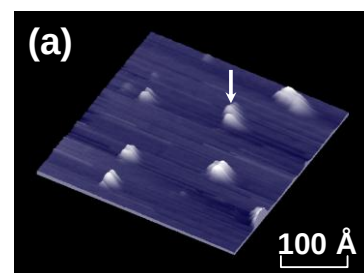
Ryota Akiyama, Takuya Matsumoto, and Tomoji Kawai

J. Phys. Chem. B **103**, 6103-6110 (1999)

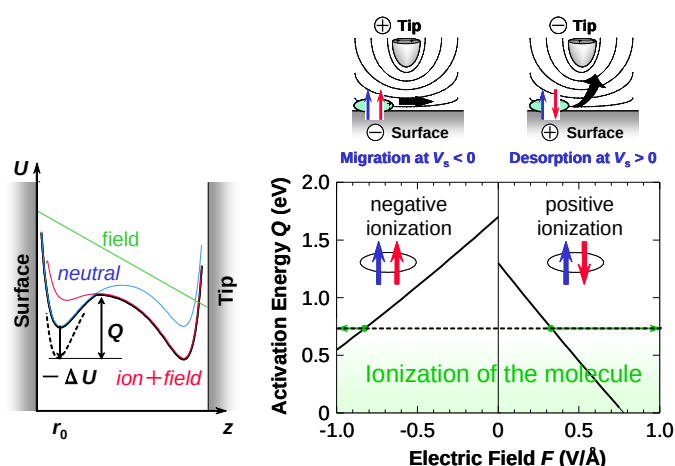
走査トンネル微鏡 (STM) を用いた表面吸着分子のマニピュレーションには、数多くのメカニズムがある。試料-探針間には強い電界がかかるので、吸着種の並進操作やイオン化による脱離 (電界蒸発) が起こる。また、電子の運動量移行や局所過熱など、電流量に支配されるメカニズムも報告されている。さらに、吸着種と探針先端との間に働く軌道混成や分子間力、接触斥力などの近接相互作用によるマニピュレーションも報告されている。これらのメカニズムは、分子の違い、実験の違いにより、各論的に議論されてきた。

本論文は、SrTiO₃(100) $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 表面上に吸着したアデニン分子の分子移動について、様々なメカニズムによるマニピュレーションが可能であり、これらは競合していることを明らかにした。バイアス電圧を変化させると、試料-探針間にかかる電界が大きく変化すると同時に試料-探針間の距離も大きく変化する。このとき、図に示したように、分子移動の起こる確率が高くなる条件には、電界が大きいときと、電界は低くても探針が近いときの二つの場合があり、それぞれ電界によるスライディングと擬接触に対応する二種類のメカニズムが働いている。さらに、試料バイアスを正に反転すると、探針によるアデニン分子の引き抜きが起こる。トンネル障壁測定から求めた分子分極の大きさを用いて電界放出の活性化エネルギーを計算すると、実験結果を良く説明できることを明らかにした。

本研究は、物理学会誌の表紙で紹介された。



スライディングにおける
電界効果と擬接触の競合



永久分極、誘起分極と電界放出の関係

Y. Maeda, T. Matsumoto, H. Tanaka, and T.Kawai,
Jpn. J. Appl. Phys. 38, L1211-1212 (1999)

そこで、原子分解能を有し、極めて感度の高い非接触原子間力顕微鏡を用いて、DNA の観察を行った。論文発表当時は、非接触原子間力顕微鏡に市販品はなく、非接触原子間力顕微鏡の動作に必要な ppm レベルの周波数偏移を読み取って画像化する PLL 回路は完全に手作りである。

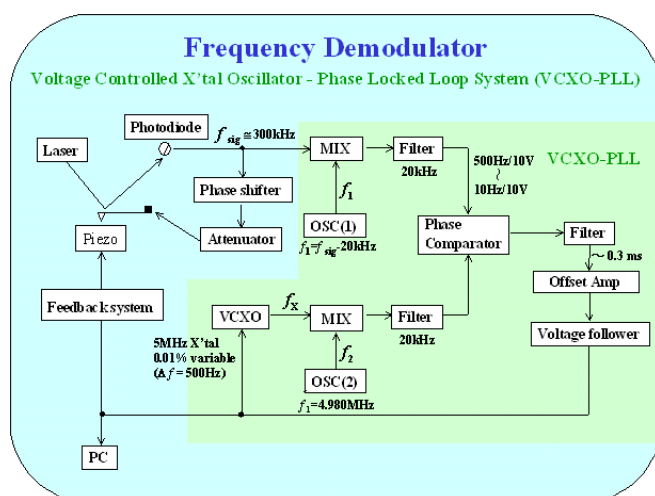


Figure 1 consists of two panels. Panel (a) is a 3D AFM image showing a single molecule on a surface. The molecule appears as a bright, elongated structure with several distinct lobes. A scale bar in the top left corner indicates 10 nm. Panel (b) is a 2D AFM image of the same molecule. The molecule is outlined by a series of red dots, highlighting its path and structure. The background is a noisy, textured surface.

力による DNA の二重らせん周期の画像
論文掲載図を改変

非接触原子間力顕微鏡を生体分子に適用した初めての研究である。当時は非接触原子間力顕微鏡は主に物理分野で使われていて、生体分子への適用はこれが初めてである。現在も、非接触原子間力顕微鏡を用いた生体分子に関する研究には、パイオニアとしてこの論文が引用される。

Capacitance of Molecular Overlayer on Silicon Surface Measured by Scanning Tunneling Microscopy

Ryota Akiyama, Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai
Phys. Rev. B **62**, 2034-2038 (2000)

単一分子の静電容量を計測することにはじめて成功した。

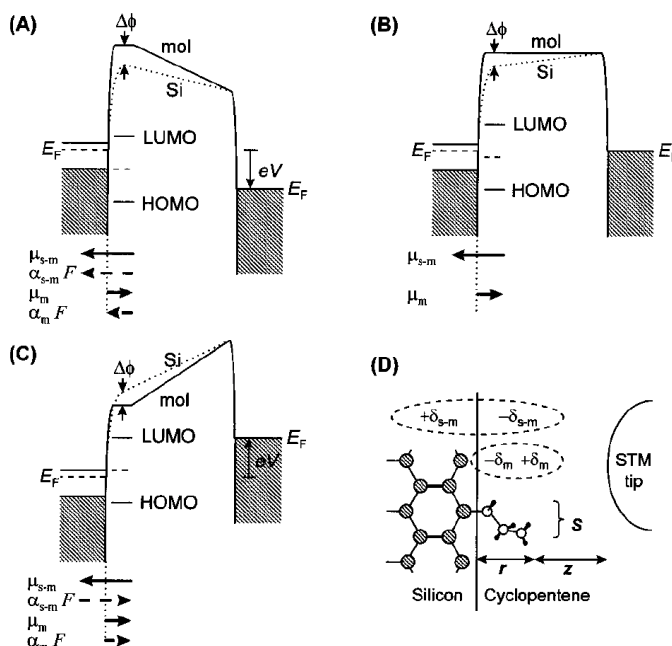
分子を用いた単電子デバイスの動作を考えると、単一分子が持つ静電容量が重要である。しかし、通常の計測機器では、単一分子の測定子への接続は不可能であり、その静電容量も測定限界以下と考えられる。そこで、走査トンネル顕微鏡を用いて、トンネル障壁高さの測定をもとにした単一分子の静電容量の測定を試みた。

測定対象として、シリコン上に吸着したシクロペンテン分子を選んだ。表面－探針間の距離を変化させたときのトンネル電流の変化率を計測することにより、トンネル障壁高さを求めることができる。シリコン表面における障壁高さとシリコン上に吸着した分子上での障壁高さの差は、分子自身の永久双極子、分子吸着により生じた電荷移動、および表面－探針間の電界による誘起分極の和から生じる静電ポテンシャルに対応している。すなわち、バイアス電圧を変化させたときの障壁高さの変化を測定すれば、分子一個の持つ静電容量を求めることができる。

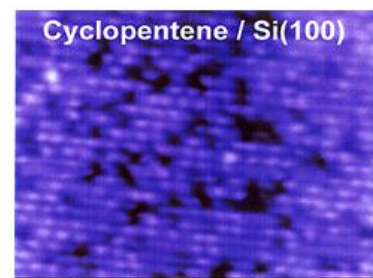
求めたシクロペンテン分子一個の静電容量は、 $1.3 \times 10^{-20} \text{ F}$ であった。本論文の出版後、この数値は理論計算の結果とも極めて良く一致することがわかった。

また、この論文の出版が契機となり、分子エレクトロニクス研究に関するイスラエル科学財団研究補助金の審査依頼を受けるなど、単一分子の静電容量をはじめて実験的に示した結果として広く認知されている。

分子一個の静電容量 $C = 10^{-20} \text{ F}$



測定法の模式図



Phys.Rev.B (2002)

に現れた量子効果は特に興味深い。¹⁾ また、STM による別の実験が、STM 探針と Si 表面上シクロペンテン分子 (C_5H_8) 間の静電容量は $1.3 \times 10^{-20} \text{ F}$ という極微の値をもつことを示したのも驚きである。²⁾

は、STM 探針とシクロペンテン分子間の静電容量の実測値 ($1.3 \times 10^{-20} \text{ F}$)²⁾ を対向電極模型 ($\text{Si}_5\text{-C}_5\text{H}_8$) の計算結果 ($2.8 \times 10^{-20} \text{ F}$) が良く再現していることである。ただ

渡辺ら 物理学会誌2004年4月号 pp.228

Kinetic and Thermodynamic Control Via Chemical Bond Rearrangement on Si(001) Surface.

Chiho Hamai, Akihiko Takagi, Masateru Taniguchi, Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai
Angew. Chem. Int. Ed. 43, 1349-1352 (2004)

本論文は、固体表面と気相の有機分子の反応において、溶液中の典型的な有機化学反応論と同様な取り扱いが可能である系を見出した報告である。

表面における可逆的な結合組み換え反応を見出し、これが熱力学支配と速度論支配の競争反応であること、反応中間体の存在が強く示唆されることを実験的に示すとともに、量子化学計算による検討を加えた。

シリコン表面における共有結合形成反応は、無機半導体と有機材料を結ぶ極めて重要なテーマである。しかし、これまでの多くの研究は、固体表面における分子の吸着構造を詳細に調べるものであった。このような背景のもとで、本研究は、シリコン清浄表面とアセトンの化学結合組み換え反応において、低温では4員環形成反応が速度論的に優勢であるが、高温では水素離脱反応が熱力学的に優勢となることを見出した。さらに吸着状態における温度上昇で、4員環生成物が水素離脱生成物に変化することを見出した。この事実から、一方が固体である表面-分子反応においても溶液中における[2+2]反応と同様に中間体が存在すること、可逆反応が起こり得ることが明らかになった。

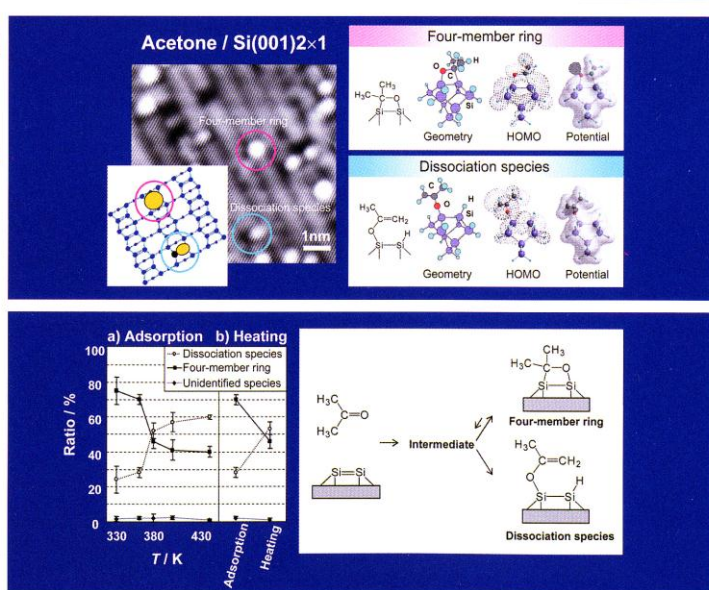
本論文は、*Angew. Chem. Int. Ed.* に投稿後、レフェリーの“very important”との評価に従い、直ちに無修正でアクセプトされた。本論文と同様のスタイルをとるシリコン表面と様々な有機分子の間で起こる反応論的な研究がはじまっている。

本論文は大阪大学のアニュアルレポート阪大 100 選に選ばれ、さらにこの中のグラフィックセレクション 24 にも選ばれた。

Kinetic and Thermodynamic Control by Chemical Bond Rearrangement on a Si(001) Surface

HAMAI Chiho, TAKAGI Akihiko,
TANIGUCHI Masateru,
MATSUMOTO Takuya and KAWAI Tomoji
(Institute of Scientific and Industrial Research)
Angewandte Chemie International Edition, 43, 1349-1352
(2004)
▶ No.8 in “100 Papers Selection” (p.67)

The (2×1)-reconstructed Si(001) surface, where the surface lattice structure undergoes a reconstruction in which adjacent silicon dimers pair together and form dimers through a σ bond and a π bond, is intriguing in that the chemistry at the surface is frequently analogous to that in organic chemistry owing to its covalent nature. Alkenes, for example, are known to bind to silicon dimers on the Si(001) surface to produce four-member ring analogs in a similar way to [2+2] cycloaddition reactions in organic synthesis. The mechanisms of cycloadditions on the surface have also been argued in terms of orbital symmetry in a similar fashion to organic chemistry. However, it seems likely that adsorbate formation and organic synthesis are different in that it is usually difficult to control the product distributions of surface species on the Si(001) surface, that is, the relative efficiencies of specific reactions to side reactions, by changing reaction temperature. The conversion from kinetically controlled reactions to thermodynamically controlled ones for the same organic compound by means of heating has not been observed on the Si(001) surface to date. This may be because the binding of organic molecules to the silicon surface is usually strong, which makes reactions irreversible.



We have found evidence that the driving force that determines the product distribution for acetone adsorbed on the Si(001) surface can be changed from kinetic (producing a four-member ring species; see scheme) to thermodynamic (producing the dissociation species) upon raising the surface temperature. This means that it is possible to control the product distribution on the Si(001)

surface by changing the determinant factor from kinetic to thermodynamic control, which is a result of reversible binding of the surface species. These results suggest approaches for future applications to increase the degree of selectivity in the attachment of organic molecules to the Si(001) surface.

大阪大学

アニュアルレポート

阪大 100 選から

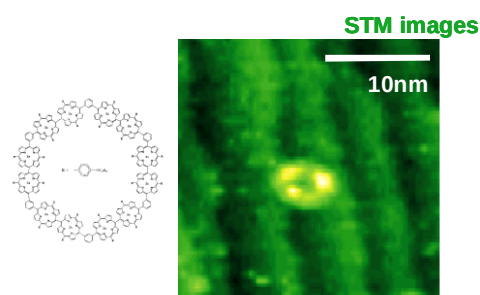
A Dodecameric Porphyrin Wheel as a Light-Harvesting Antenna.

Xiaobin Peng, Naoki Aratani, Akihiko Takagi, Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai,
In-wook Hwang, Tae kyu Ahn, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
J. Am. Chem. Soc. (Communication) **126**, 4468-4469 (2004)

巨大ポルフィリン分子の環状構造を画像で直接証明した。

巨大分子は、優れた自己組織化能力や特異なナノスケールの物性を持つ魅力あるシステムである。しかし、大きな分子量を持つため、巨大分子の構造決定には困難が伴うことが多い。本論文で取り上げたポルフィリン分子は環状分子として合成された。しかし、実際に環状であるか、それとも切れてしまった直鎖状であるかは、両端の水素原子があるかどうか、すなわち、水素原子数が816個であるか818個であるかの差のみである。これをH-NMRで判断しようとする、0.25%の信号強度の違いを見分ける必要があり、まず、このような判別は不可能である。

本論文は、走査トンネル顕微鏡を用いれば、通常の機器分析、分光学では到底なし得ない構造決定を一目瞭然に行うことが可能であることを示した。



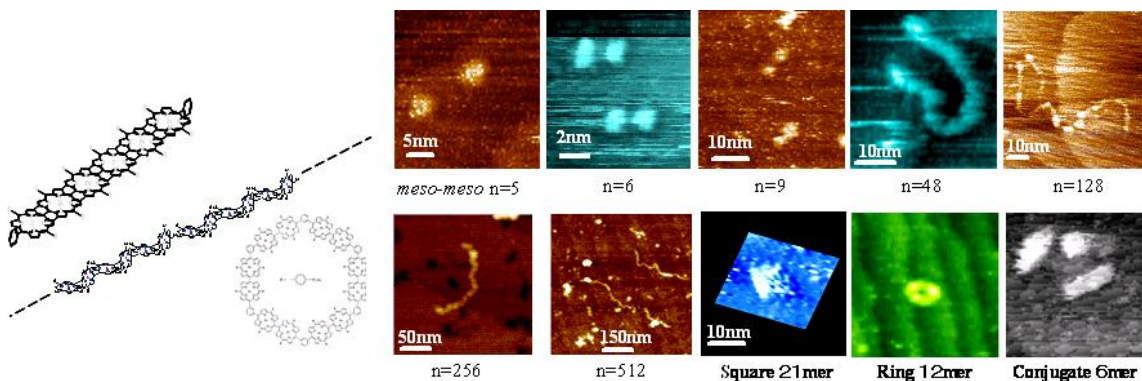
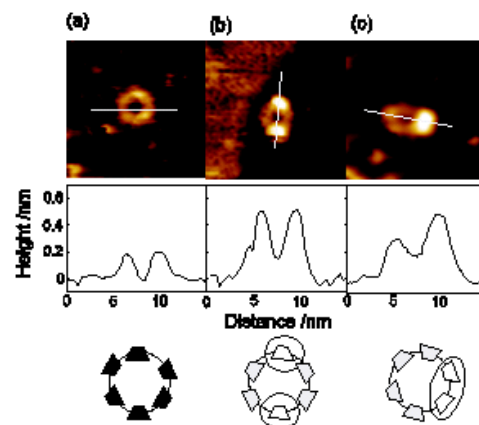
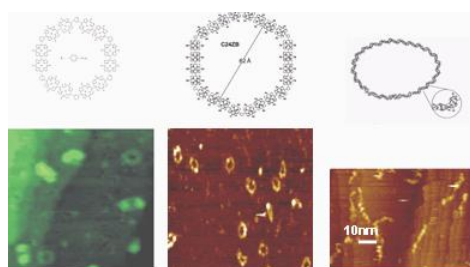
環状ポルフィリン12量体

本論文と同様の方法で多数の分子の測定を行った。

Chem. Commun.(1999), *Chem. Lett.*(1999), *Chem. Commun.*(2003)

J. Am. Chem. Soc. (2005), *Chem. Eur. J.* (2006), *J. Am. Chem. Soc.* (2006).

Surf. Sci.(2007)



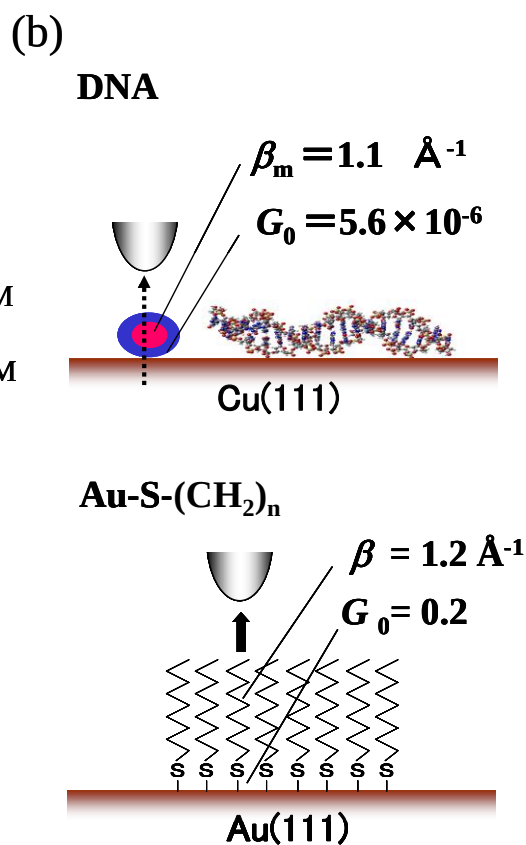
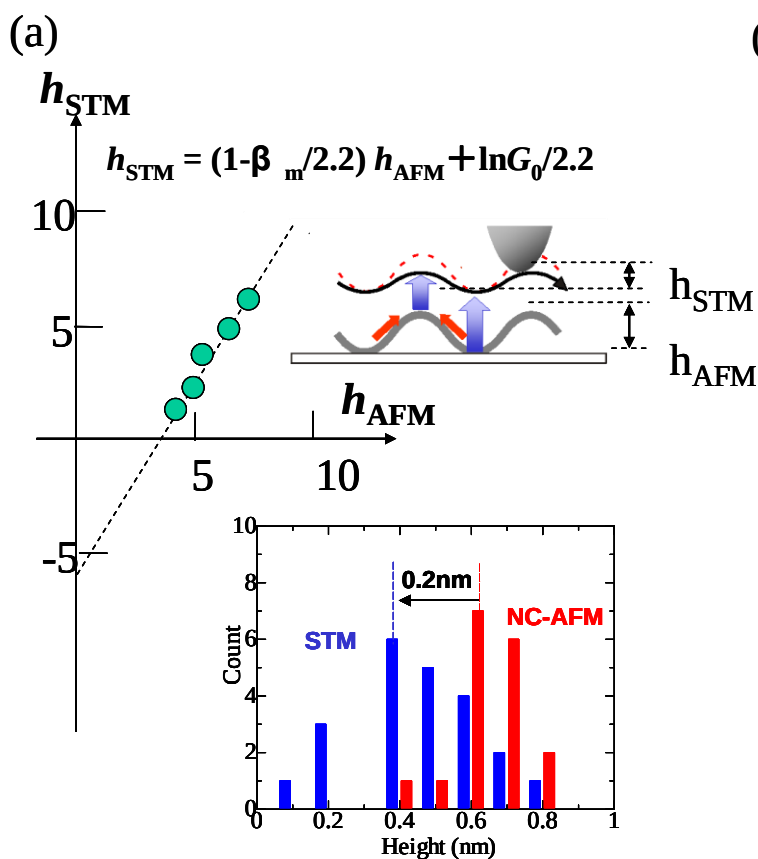
分子スケール電気伝導—ナノエレクトロニクスの視点から—

松本卓也、谷口正輝、川合知二

固体物理 39, 527-536 (2004)

DNA 試料の形態と測定スケールを軸に、電気伝導に関する結果をまとめた。

DNA の薄膜など集合体では、ドーピングによりポーラロンが生じ、電気伝導性が観測される。しかし抵抗率は高く、少数分子、単一分子に換算すると、測定限界以下である。少数分子（ネットワークなど）で観測される電気伝導は、ナノテスターを用いた測定結果から、吸着水によるイオン伝導と判断した。トンネル領域では、走査トンネル顕微鏡と非接触原子間力顕微鏡の同時測定から、DNA を横切る減衰係数は通常の炭化水素とあまり変わらないが、リン酸部分の接触コンダクタンスはチオールに比べて極めて低く、イオン性を持つ周辺部がポテンシャルバリアになっていることがわかった。



A Simple Fabrication Method of Nanogap Electrodes for Top-contacted Geometry: Application to Porphyrin Nanorods and a DNA Network.

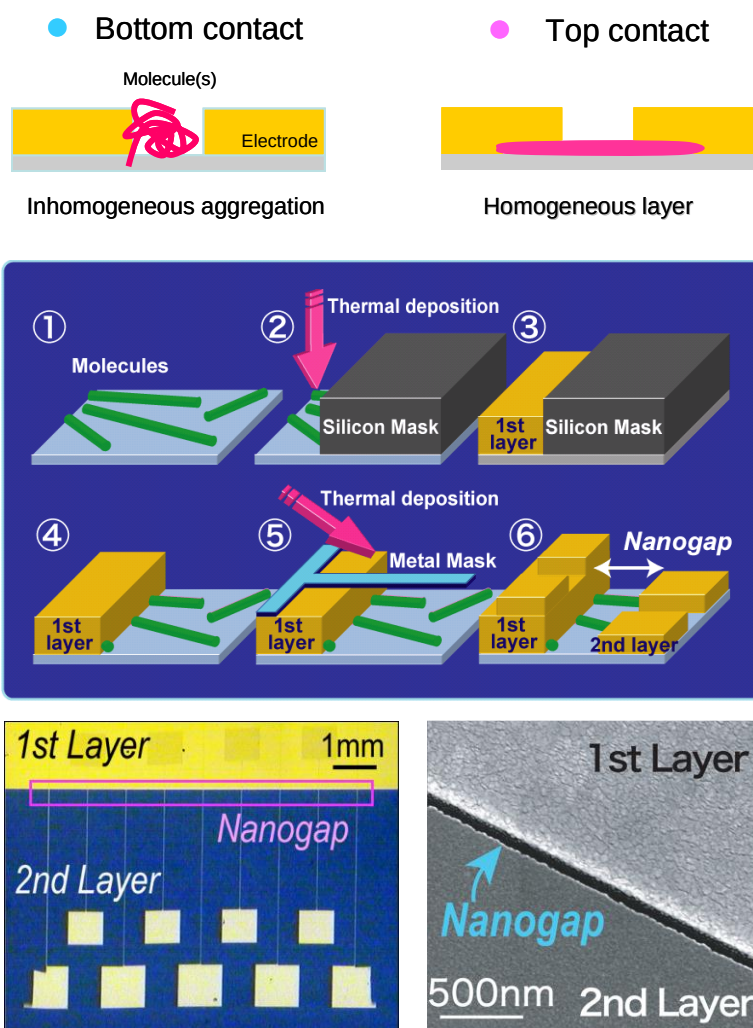
Yoichi Otsuka, Yasuhisa Naitoh, Takuya Matsumoto, Wataru Mizutani, Hitoshi Tabata, Tomoji Kawai
Nanotechnology, **15**, 1639-1644, (2004)

本論文は、分子自己組織化構造にダメージを与えることなく、ナノスケールの間隙を有するトップコンタクト電極を形成する傾斜蒸着法の装置と手法の開発に関する報告である。

単一分子、少数分子の持つ機能を生かしたデバイスを考えたとき、自己組織化は最も重要なアプローチの一つである。既に、多くの自己組織化に関する研究があるが、多くは分子構造体の構築で終わっており、自己組織化構造の外部との接合に関する研究は極めて少ない。「自己組織化構造体に電極を接合する」という課題には多くの問題がある。半導体微細加工技術を用いて作製した電極構造の表面は、分子のサイズに比べると極めて粗く分子系には適していない。また、あらかじめ作製した微細加工電極に自己組織的構造を接合しようとしても、分子構造体は凝集してしまい、きちんとした接合を得ることは難しい。あらかじめ作製した自己組織化構造の上に電子線やレジストなど分子にダメージを与えるプロセスを使わずにナノサイズの間隙を持つトップコンタクト電極を作る必要があった。

そこで、熱輻射を避け、蒸着源ビームの平行性を保つことが可能な専用蒸着チャンバーを製作し、これを用いた傾斜蒸着法によって、簡便にトップコンタクトナノギャップ電極を作製する方法を開発した。この方法を用いれば、従来、絶縁体と結論されていたポルフィリン1次元分子構造体も電気伝導を示すことが明らかになった。

本研究はナノトランスファープリンティング (Appl.Phys.Lett(205)) と対を成すもので、問題は共通であるが、物性測定と物質探索に適した解決策である。



傾斜蒸着法と完成したナノギャップ電極

Printing Electrode for Top-Contact Molecular Junction.

Kaoru Ojima, Yoichi Otsuka, Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai,
Kenichiro Nakamatsu, and Shinji Matsui

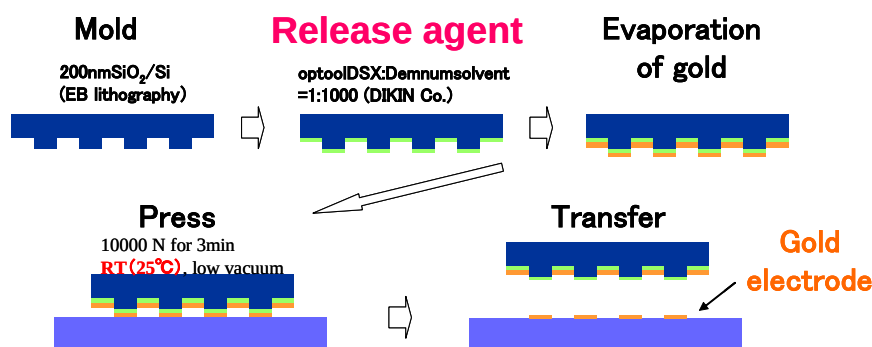
Appl. Phys. Lett. **87**, 234110-1-234110-3 (2005)

本論文は、分子自己組織化構造にダメージを与えることなく、ナノスケールの間隙を有するトップコンタクト電極を形成するナノトランスファープリンティング法の開発に関する報告である。

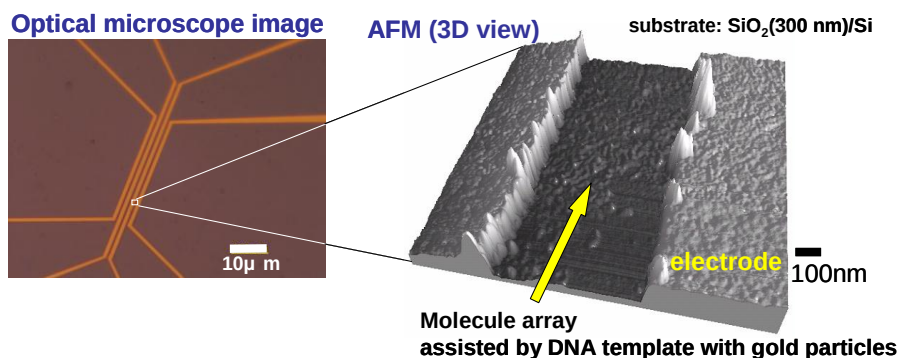
自己組織化構造を破壊することなくナノスケールの間隙を持つ電極と接合する方法として、20既に傾斜蒸着法を開発した (Nanotechnology(2004))。この方法は簡便であるが、電極の形としては、マイクロメートルオーダーのラインエッジを持つ平行電極しか形成できない。実際のデバイス形成には、任意の形状の電極を形成する必要がある。

そこで、あらかじめ微細加工により作製したモールドを用いて、転写により電極を形成する方法を開発した。先行研究では、表面にチオール基を有する自己組織化単分子膜を形成し、硫黄と金の結合性を利用して転写を行っている。しかし、この方法では、チオールの層が障壁となり、低い接触抵抗を実現することができない。そこで、モールド上に金を蒸着する前に剥離剤の層をスピコートで形成する方法を開発した。これにより、チオール分子層なしに、接触抵抗が極めて低い電極を形成することに成功した。

本研究は傾斜蒸着法(Nanotechnology(2004))と対を成すもので、問題は共通であるが、デバイス形成に適した解決策である。



ナノトランスファープリンティングの原理



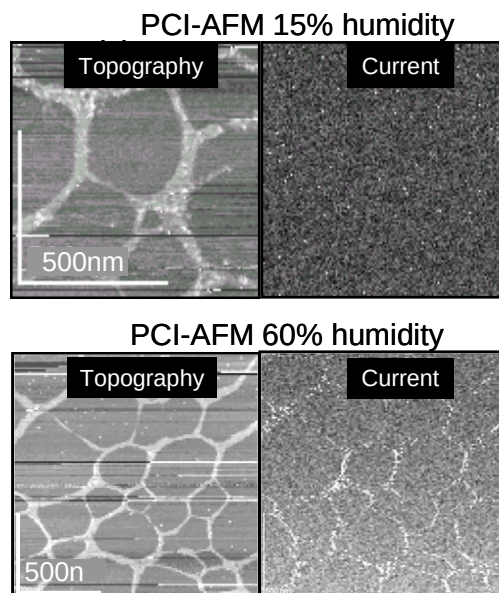
DNA ネットワーク上に形成したナノ電極

Conductance Measurement of a DNA Network in Nanoscale by Point-Contact Current-Imaging Atomic Force Microscopy.

Ayumu Terawaki, Yoichi Otsuka, Heeyeon Lee, Takuya Matsumoto, Hidekazu Tanaka, Tomoji Kawai
Appl. Phys. Lett. **86**, 113901-113903 (2005)

独自に開発したナノテスター（点接触電流画像化原子間力顕微鏡）を用いて、DNA ネットワークの電気伝導経路の画像化を行った。その結果、DNA ネットワークは絶縁体で、測定された電気伝導は吸着水によるイオン伝導であると結論した。

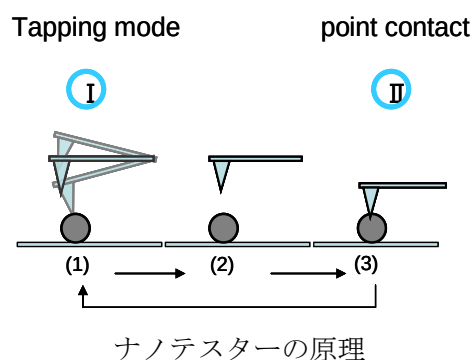
DNA はパイ電子を持つ塩基がスタック構造をとることから、ナノスケールの一次元導体として期待され、数多くの研究が行われてきた。しかし、報告された結果には絶縁体から金属まであり、混乱した状態が続いていた。そこで、応募者らは、独自にナノテスターを開発し、基板上の電流経路と画像化することで、DNA の電気伝導は吸着水のイオン電流に過ぎないことを明確に示した。



本研究の基礎となるナノテスターの開発

“A Nanotester: A new technique for nanoscale electrical characterization by point-contact current-imaging atomic force microscopy”, Yoichi Otsuka, Yasuhisa Naitoh, Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai;
Jpn. J. Appl. Phys. **41** L742-L744 (2002).

電気伝導性カンチレバーを用いた通常の伝導度測定法をDNAのようなソフト系に適用すると、探針が測定対象を破壊してしまう。ナノテスターは探針の走査を止め、探針を垂直に試料に押し当て、伝導度測定が終了後は探針を垂直に引き上げ、その後、走査を再開する。この操作を1フレームの測定の中で、14000回以上、高速で繰り返すことにより、わずか10分程度でソフトな試料を破壊することなく、形状像と電流画像を同時に取得できる。しかも、画像の各点は電流－電圧特性を持つので、一回の測定で多種多様な解析に耐えるデータを取得できる。



ナノテスターの適用例

ナノテスターを用いて、カーボンナノチューブ、ポルフィリンなど多様な物質に関するナノスケールの電流経路と電気特性の解析を行ってきた。これまで、国内3グループに技術供与した。

- [1] *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1944-1946 (2003). [2] *Adv. Mater.* **18**, 1411 (2006).
[3] *Nanotechnology* (2007).