

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15446

研究課題名(和文) 高速高分解能測定による原子分子ダイナミクスの実時間解析

研究課題名(英文) In-situ analysis of atomic and molecular dynamics by high speed and high resolution measurement

研究代表者

麻生 亮太郎 (Aso, Ryotaro)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：40735362

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：気体雰囲気下において原子レベルで動的観察ができる環境制御・透過電子顕微鏡(E-TEM)を用いることで、酸素ガス雰囲気中で動作している金ナノギャップ電極表面の構造が原子スケールで連続的に変化する現象を初めて可視化した。酸素ガス中における金電極表面の異方的な構造変化を初めて明らかにし、この現象が高速に移動するトンネル電子とガス分子との反応によって引き起こされることを解明した。さらに、ナノギャップ間を金原子が移動する様子をその場で可視化することに成功し、その連続的に変化する構造が金の酸化物であることを解明した。これにより、「トンネル電子付着ガスプロセス」という新たな反応メカニズムを提唱した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、実環境中で動作中の金属ナノギャップ電極表面の連続的な原子変化を直接可視化した初めての報告であり、トンネル電子とガス分子との反応メカニズムである「トンネル電子付着ガスプロセス」という新たな反応メカニズムが解明された。このトンネル電子付着ガスプロセスが、ナノ触媒や量子ナノドットといった新たなナノ材料の設計・開発につながると期待される。

研究成果の概要(英文)：This study reports an in situ environmental transmission electron microscopy technique that allows changes in the atomic dynamics of a metal surface in a strong electric field to be visualized directly over time and under ambient conditions. In particular, the physical changes resulting from the oxidation of a gold electrode by oxygen atoms were tracked as the reaction progressed. We applied an electric field across a very small gap between gold electrodes, which activated the oxygen gas molecules present in the atmosphere by extremely fast electron tunneling. This in turn led to progressive changes at the surface of the gold electrodes--generally thought of as inactive--that we were able to clearly capture in images. This is the first reported direct visualization of progressive atomic changes of a metal surface in an electrostatic field under ambient conditions and has been termed a tunneling-electron-attached-gas process.

研究分野：電子顕微鏡学

キーワード：環境制御型透過電子顕微鏡 その場観察 ダイナミクス 電解蒸発 電界放射

1. 研究開始当初の背景

気体分子と金属原子の反応は、気相反応や触媒反応における素反応であり、原子や分子の可視化が可能となってきた現在、様々な手法で反応メカニズムの解明が進んでいる。最近では単なる検出に留まらず金属表面に吸着した気体単分子をナノレベルで操作することが走査トンネル顕微鏡で可能となっている。実環境の表面観測においては、環境制御・透過電子顕微鏡 (E-TEM) が非常に強力な手法であり、気体反応時の触媒ナノ粒子の表面構造の変化など原子レベルで解明されている。気体分子は表面における化学反応ならびに照射電子線によって一部イオン化される。イオン化した気体分子の寿命は $\sim 10^{-15}$ 秒と極端に短く、気体分子の動的現象を直接実空間で捉えることは難しい。しかし、気体分子との化学反応に伴う金属・酸化物表面原子の動的現象は近年開発された高速カメラで十分追跡できる。現状、実環境の気体雰囲気下における金属や酸化物表面の原子の挙動についての解析は限られており、実証的な気体反応メカニズムは構築されていない。

ナノスケールの空隙を持つ金属電極 (ナノギャップ電極) では、ナノメートル領域に局所的に電界を印加することが可能であり、気相反応や触媒化学において鍵となる界面や表面の電荷移動を外的に制御することができる。電界だけでなく、照射電子線による気体分子のイオン化や試料表面温度の変化も表面反応に寄与すると考えられる。そこで、電界、電子線の外部刺激を印加した際に起こる表面原子のダイナミクスを高分解能かつ高速で実時間観測することで気体反応メカニズムの包括的理解が可能となると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、電界、電子線の外部刺激を印加した際に起こる、気体分子と金属・酸化物表面原子との化学反応に伴う高速ダイナミクスを実空間・実時間で観測することを目指す。観測には、気体雰囲気下において原子レベルで動的観察ができる E-TEM を利用し、さらに高速カメラを用いて化学反応中の個々の原子の高速現象を捉える。本研究では、第一に様々な気体雰囲気下で金属・酸化物表面の原子構造解析を行う。第二にナノレベルの局所領域に電界を印加し、電界誘起による表面原子の高速ダイナミクス現象を捉える。第三に照射電子線を制御することで、電子線誘起による気体分子と表面原子の高速反応を解明する。

3. 研究の方法

電解研磨法により、直径 0.25 mm の細い金のワイヤ先端を先鋭化させた金探針を二本作製する。成形した探針先端を向かい合わせる形で顕微鏡観察専用の試料ホルダーに設置する。この試料ホルダーはピエゾ駆動機構が搭載されており、電子顕微鏡内でナノスケールでの探針操作が可能となり、ナノギャップ構造をその場で形成できる。

まず、真空中でのトンネル電流を観測し、作成した金探針が清浄であることを確認する。次に、酸素ガスを導入して高分解能その場観察を実施する。印加電圧値を系統的に変化させながら、電流測定と TEM 画像の取得を同時に行う。

4. 研究成果

本研究の成果を以下にまとめる。

(1) 真空中におけるトンネル電流の観測

Fig. 1a に示すように、TEM 観察しながらその場で金ナノギャップ構造を形成した。金探針は結晶性を保持しており、表面は原子レベルで清浄であることが確認できる。ここに、電圧印加しながらトンネル電流を測定すると、ギャップ間隔に依存したトンネル電流の変化が検出された (Fig. 2a)。印加電圧を 0.5 V から 5 V まで 0.5 V ステップで変えて電流測定を行った結果をもとに、トンネル電流の理論式により障壁高さを算出すると 4.7 ± 0.3 eV となった (Fig. 2b)。これは、これまで報告されているバルクの金の仕事関数とよく一致することから、本研究で用いた金表面が清浄であることが確認できた。

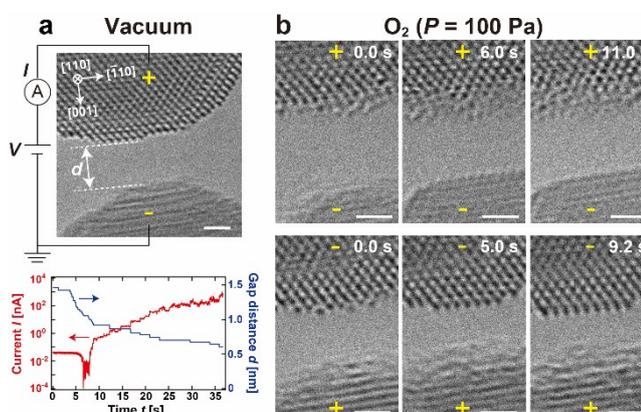


Fig. 1 A pair of facing gold electrode tips with a bias voltage of 5 V in (a) vacuum and in (b) oxygen.

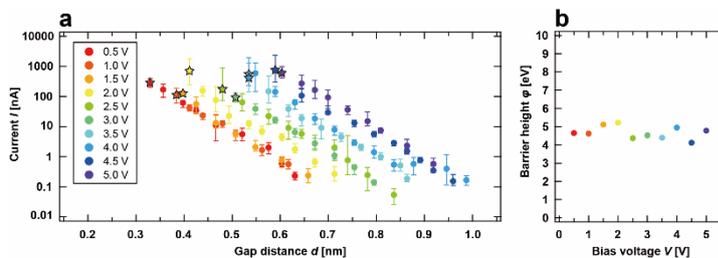


Fig. 2 In-situ measurement of tunneling barrier height of gold nanogaps in a vacuum. (a) Tunneling current versus gap distance. (b) Estimated tunneling barrier height.

(2) 酸素ガス中の表面構造変化の観察

酸素ガスを導入して、真空中と同様の観察を行った。酸素ガスを導入し電圧を印加して電極針先端同士を近づけていくと、正極表面の構造が原子スケールで乱れていることがわかった (Fig. 1b)。下側では印加電圧の符号を逆にしているが、正極表面のみが乱れており、負極表面の構造は結晶性を保っていることがわかる。さらに詳しく見ていくと、正極表面の一部の金原子が減少して負極表面の金原子が増加していく様子が観察された。これは、正極表面から金原子が電界によって蒸発して負極表面に移動していることを示している。これによって負極表面の結晶構造が変化している様子もその場観察によって明瞭に確認された。また、観測された電流も先ほどの真空中の値よりもはるかに小さくなることもわかった。

次に、印加電圧の大きさを経時的に増加させて表面反応をその場観察した。Fig. 3 に示すように、ギャップ間隔を 0.7 nm に固定して、0 V から 5 V まで徐々に印加電圧値を増やしていくと、ギャップ内の電場が 4 V/nm になるあたりで、正極表面の構造が乱れ出し、徐々に乱れる領域が拡大していく。これに伴って、負極表面の原子層が増えていることがわかる。これは先ほど述べた正極表面からの電解蒸発現象である。電場が増加していくと、最終的にナノギャップ構造が破断した。このように、酸素ガスを導入するだけで、電極表面の構造や電気特性が変化することは今回初めて明らかとなった現象である。

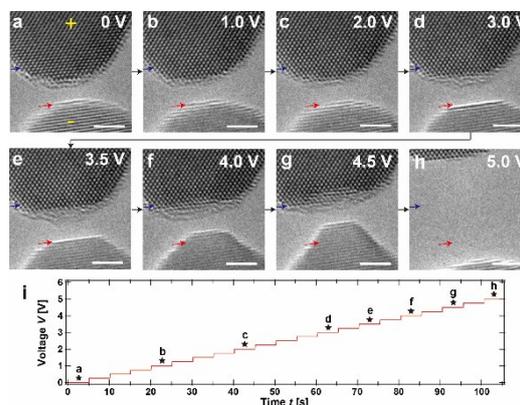


Fig. 3 Anisotropic atomic surface dynamics on the tip of the positive electrode (above) with an increase of the magnitude of the electric field in oxygen.

(3) 電子線照射効果の検証

電子顕微鏡観察では、電子線照射の影響を必ず考慮しなければならない。電子顕微鏡で観察を行うには、必ず試料に電子線を照射する必要があるが、この電子線によって試料が変化することがしばしば観察される。そのため、電子顕微鏡で観察された現象が、実際の環境下でも起こる現象なのか、それとも電子線を当てたときに起こる現象なのかを区別する必要がある。これを確認するために、今回は、その場観察において電子線を照射せずに電圧を印加して、その後に電子線を戻した瞬間に構造が変化しているかどうかを確認する実験を行った。

実験結果を Fig. 4 に示す。電子線を常時照射した場合は、正極から負極への電解蒸発現象が観察された。ここで、電圧印加時に完全に電子線を非照射にした場合の結果を見てみると、常時照射と同様に負極の増加が観察された。

いくつかの電極において、再現実験を実施した。Fig. 5 に示すように、金のナノギャップ電極を形成して、まず電子線ははずす。電子線を照射していないため、画像は取得することができないが、その状態で 1 分間保持する。次に、その状態のまま電圧を印加し、電子線を戻した瞬間に画像を取得する。元の構造と比較する、明らかに正極表面の結晶構造が乱れていることがわかる。印加電圧を逆にした場合のデータでも、同様に正極表面が乱れており、負極表面の結晶構造は保持されている。

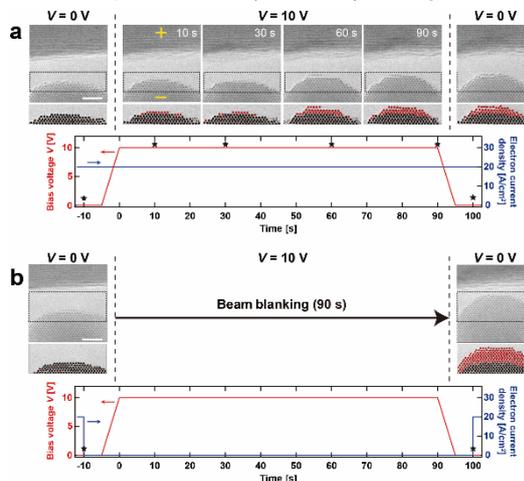


Fig. 4 Investigation of the electron irradiation effect on anisotropic atomic surface dynamics in oxygen.

これらの実験結果から、酸素中で観察された電極表面の原子スケールの構造変化は、電子顕微鏡観察特有のものではなく実環境でも起こる現象であることが確認された。

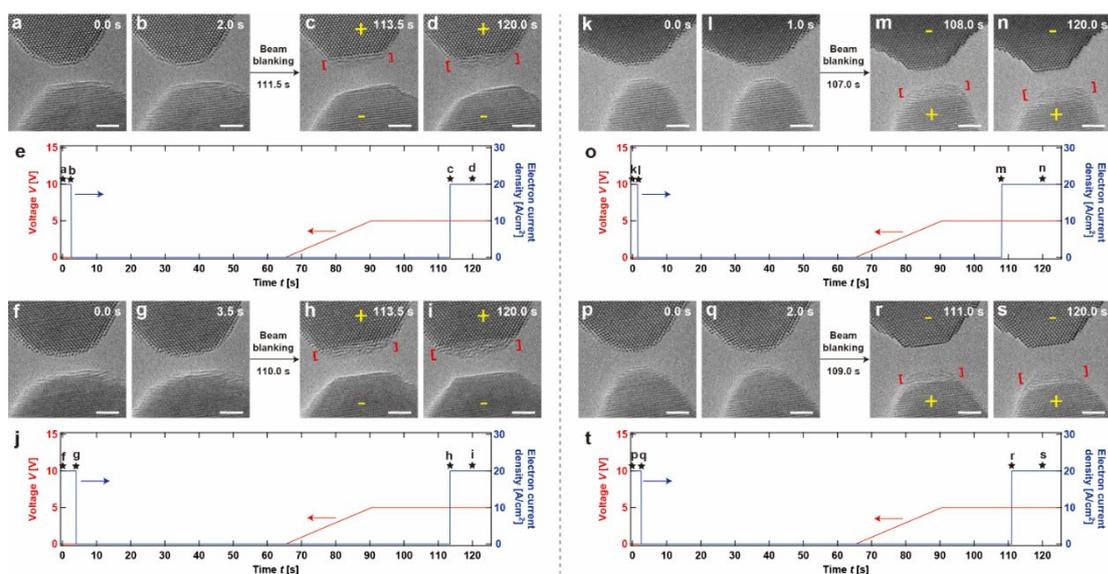


Fig. 5 Anisotropic atomic surface dynamics in oxygen in the absence of electron irradiation.

(4) ナノスケールの動的経路の形成

酸素中でさらに電極を近づけて場合に特異な現象が観察されている。Fig. 6 に示すように、電圧印加時の正極表面の構造に注目すると、あるところで正極表面が盛り上がっていることがわかる。そして、ある瞬間に電極先端同士が繋がるのが観察された。このように、ナノギャップ電極間をつなぎナノスケールの経路が形成された。この経路を通して、金原子が正極から負極側へ徐々に移動していく様子も観察され、負極が成長していく様子がわかった。単純な金属同士の接触には見られない構造であることから、この動的な構造の精密な構造解析を行った。

得られた連続的な画像を用いて、このナノ経路の構造解析を行った (Fig. 7)。連続画像のフーリエ変換パターンにおいて、中心位置からピークまでの距離が原子間隔の逆数に対応しているため、画像中の原子間隔に対応する情報を得ることができる。文献値と比較することで、この動的な経路は、結晶ではなく非結晶と分類でき、また純金ではなく金の酸化物であることがわかった。

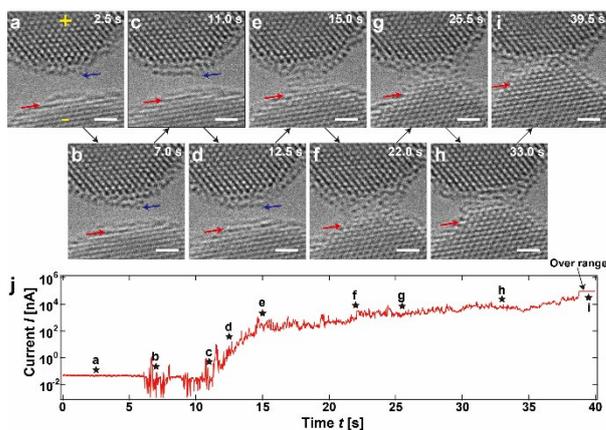


Fig. 6 Bridging an open gold nanogap in oxygen. (a-i) Time-lapse ETEM images. (j) Electric current.

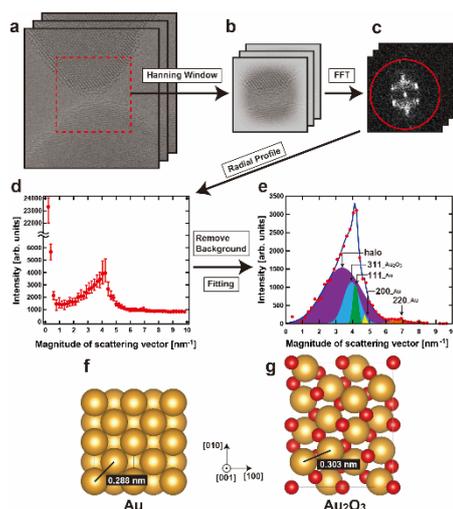


Fig. 7 Identification of a dynamic nanoscale path.

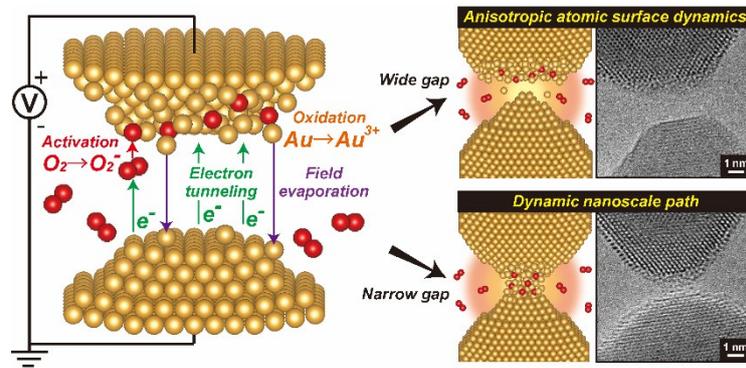


Fig. 8 Tunneling-electron-attached-gas process in gold nanogap electrodes.

本研究では、気体雰囲気下において原子レベルで動的観察ができる E-TEM を用いることで、酸素ガス雰囲気中で動作している金ナノギャップ電極表面の構造が原子スケールで連続的に変化する現象を初めて可視化した。酸素ガス中における金電極表面の異方的な構造変化を初めて明らかにし、この現象が高速に移動するトンネル電子とガス分子との反応によって引き起こされることを解明した。さらに、ナノギャップ間を金原子が移動する様子をその場で可視化することに成功し、その連続的に変化する構造が金の酸化物であることを解明した。これにより、「トンネル電子付着ガスプロセス」という新たな反応メカニズムを提唱した (Fig. 8)。この研究成果は、ナノギャップ電極におけるトンネル電子とガス分子との反応メカニズムの解明と、ナノ触媒や量子ナノドットといった新たなナノ材料の設計・開発に繋がることを期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ryotaro Aso, Yohei Ogawa, Takehiro Tamaoka, Hideto Yoshida, Seiji Takeda	4. 巻 58
2. 論文標題 Visualizing Progressive Atomic Change in the Metal Surface Structure Made by Ultrafast Electronic Interactions in an Ambient Environment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 16028-16032
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.201907679	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 麻生 亮太郎
2. 発表標題 動作中ナノギャップ電極の原子スケールその場観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 その場観察分科会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 麻生 亮太郎、小川 洋平、玉岡 武泰、吉田 秀人、竹田 精治
2. 発表標題 実環境における金属電極表面の原子スケール動的解析
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 麻生 亮太郎、小川 洋平、玉岡 武泰、吉田 秀人、竹田 精治
2. 発表標題 ETEMを用いた金属電極表面の原子スケール動的解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 麻生 亮太郎、小川 洋平、玉岡 武泰、吉田 秀人、竹田 精治
2. 発表標題 動作中ナノギャップ電極の原子スケールETEM解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>世界初！動作中の金電極表面の原子スケール観察に成功 https://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2019/20191016_1 A close up on the real world https://resou.osaka-u.ac.jp/en/research/2019/20191016_1 世界初！動作中の金電極表面の原子スケール観察に成功 - 電子を利用した新たなナノ材料の開発に期待 - https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/hot_topics/topics_20191016/</p>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------