

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400507

研究課題名(和文) 極低温原子間力顕微鏡によるアモルファス氷の表面構造および表面電位の解明

研究課題名(英文) Clarification of the surface structure and the surface potential of amorphous ice by a low-temperature atomic force microscope

研究代表者

日高 宏 (HIDAKA, Hiroshi)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：00400010

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：極低温原子間力顕微鏡を用いて、冷却されたSi(111)7×7基板上に作成したアモルファス氷のナノスケール表面構造の測定を行なった。その結果、低温で作った氷はポーラスで高温で作成された氷はコンパクトであるというこれまでの常識とは異なる結果が得られた。これは、これまでのアモルファス氷の幾何構造に関する研究手法では分子レベルの構造を見ているのに対し、本研究ではナノスケールの構造を実空間で測定しているため、見ている構造のスケールが異なることに起因する。得られた知見は、アモルファス氷の形状モデルの作成やアモルファス氷を用いた実験の結果の正しい理解に寄与する。

研究成果の概要(英文)：Measurements of the nano-scale structures of amorphous ice surfaces grown on Si(111)7×7 at low temperature were performed using a low temperature atomic force microscope. As a result, it was indicated the opposite of the common sense that the porous and the compact ice are formed at the low and the high temperatures, respectively. This is because the structure of amorphous ice had been measured in molecular scale in previous studies, whereas the nano-scale structures were directly measured in the present study. That is, it is attributed the difference of observed scale. The obtained findings would contribute to the correct understanding of the experimental results conducted using an amorphous ice and the development of geometric modeling of amorphous ice in theoretical study.

研究分野：数物系科学

キーワード：地球惑星物質 アモルファス氷

## 1. 研究開始当初の背景

宇宙には大量のアモルファス氷が存在する。このアモルファス氷は、分子雲内での化学進化や彗星の進化等に決定的な影響を与える。たとえば、星間塵表面で生じる化学反応を想定した氷表面で生じる水素原子が絡む化学反応実験では、結晶氷表面に比べてアモルファス氷表面では反応速度が速いことが示されているし[1]、彗星においては、アモルファス氷の熱伝導率によって彗星内部の放射性同位元素の崩壊熱散逸過程や太陽接近時の内部加熱過程が大きく異なる[2]。このように、宇宙化学で非常に重要な固体であるにも関わらず、実験的な困難さからアモルファス氷に対する理解は結晶氷に比べて進んでいない。結晶氷は構造が原子・分子レベルの周期構造で特徴づけられるため、X線回折、電子線回折、中性子回折などの手法により詳細に調べられている。一方、アモルファス氷は、比熱や密度の測定またはX線回折、電子線回折から得られる動径分布関数などから低密度と高密度アモルファス氷という二種類の異なった密度状態の存在が確認されてはいるものの、原子・分子レベルの構造は無秩序であるため、構造に関しては全く分かっていない。アモルファス氷の重要な物性値(表面積、熱伝導率、自己拡散係数)は、ナノスケールの幾何構造に依存すると考えられるが、こういった構造は既存の方法では調べることができない。

また、アモルファス氷はある特定の基板上で成長させると、強誘電性を示す事が知られている。Pt(111)基板上に水分子を蒸着して成長させたアモルファス氷表面全体の表面電位を測定した先行研究では[3]、その膜厚に比例して表面電位が増大することが示されている。これは、無秩序配列であるアモルファス氷の一部分に、第一層目に吸着した水分子の配向が伝播しているためだと考えられているが詳細はわかっていない。なぜなら、こ

の研究は氷表面全体の表面電位を測定しているため、氷の構造に依存した表面電位の局所構造に関する情報が欠如しているためである。

我々は、上述した背景のもと、アモルファス氷のような非伝導体の無秩序なナノスケール構造を明らかにするためには、原子間力顕微鏡による表面幾何構造の実空間解析が有力な手法であると考えた。また、導電性カンチレバーを用いることで、幾何情報と同時に表面電位情報が得られるケルビンプローブ法による測定が可能になり、幾何構造に依存した表面電位分布を得ることもできるため、強誘電性発現機構に関する知見を得る事も可能であると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、極低温原子間力顕微鏡を用いて、アモルファス氷表面のナノスケール構造の実空間測定を行ない、様々な生成条件に依存したアモルファスという無秩序の中に見られる、表面構造の特徴を調べることを目的とする。また、ケルビンプローブ測定により、Pt(111)面に生成したアモルファス氷の幾何構造に依存した表面電位分布を測定し、アモルファス氷が持つ強誘電性と表面構造の関係を明らかにすることで、強誘電性発現に関する知見を得ることも目的とする。

## 3. 研究の方法

(1)日本電子製 AFM (JSPM-4500) を極低温下で動作するように改良した現有装置を用い、アモルファス氷の表面形状測定、および、Pt(111)基板上に生成したアモルファス氷のケルビンプローブ測定を行う。表面形状測定については、Si(111)7×7 基板を使用し、氷生成時の基板温度や蒸着法を変え、作成方法に依存した表面幾何構造を調べる。蒸着法は、キャピラリプレートを用いて平行ビーム化した水分子線を、入射角 60°で照射して作成する斜め蒸着法と真空槽内に水分子を充満

させて蒸着する充満法の二種類を試した。

(2) 現有の極低温 AFM は最低到達温度が 32K であるが、分子雲の低温領域の環境が 20K 程度であることから、より低温度で測定を可能にする冷却システムへの改良も同時に目指した。装置の低温化は、冷媒タンクと試料ホルダーをつなぐ熱伝導冷却のための銀薄膜リボンの改良によって実現する。

試料ホルダーを冷却する熱伝導体は、熱伝導性が良く振動を伝えにくいやわらかいものである必要性から、厚さ数  $\mu\text{m}$  の銀薄膜を数十枚、無酸素銅管でカシメて束ねた銀薄膜リボンを採用している。冷媒タンクおよび試料ホルダーは、銀薄膜リボンの無酸素銅の部分と接触している。現在、C1020 という汎用の無酸素銅を使用しているが、極低温用の CG-OFC に変更する。材料特性として、20K 領域で熱伝導率が一桁違うため、大きな改善が見込まれる。また、銀薄膜は無酸素銅管を圧着して固定しているが、分子レベルで見ると接触面積が非常に小さいため、異種間金属を分子レベルで接合可能な超音波接合法により接合し、更なる熱伝導率の向上を行う。

#### 4. 研究成果

(1) アモルファス氷構造の基板温度依存性。

105K と 45K に冷却した Si(111)7×7 基板へ斜め蒸着法により水分子を蒸着し作成したアモルファス氷を、原子間力顕微鏡をもちいて表面観察を行った。105K での表面構造測定では 3-4nm の氷厚に対して約 1-2nm 程度の凹凸が多く確認され、45K での測定ではアモルファス氷表面の凹凸はほぼ 0.5nm 以下と比較的凹凸の少ない構造が見られた。氷塊の凝集体として見える表面の凸凹構造は表面付近のみに存在するのか、それとも基板から氷最表面まで繋がった構造なのか（針状構造）を調べるため、氷表面をカンチレバーで削り取り内部構造を見ることを試みた結果、スクラッチ跡に溝構造が見られることから、

生成されるアモルファス氷は針状構造であることが示唆された（図 1）。

上述した、高温で作成されたアモルファス氷の方が低温で作られたものより凹凸が大きいという結果は、アモルファス氷へ窒素ガスを吸着させて、その吸着量から表面積を見積もるという手法（ガス吸着法）から得られた。高温で作られたアモルファス氷はコンパクトで低温で作られたアモルファス氷はポラスであるという知見と相反するよう見える。しかしこれは、ガス吸着法は分子レベルの表面粗さを見ているのに対し本研究ではナノスケールの粗さを見ており、観察している粗さのスケールが異なっていることに起因していると考えられる。これまでガス吸着法によって得られた知見が、アモルファス氷形状の特徴を示していると考えられていたが、初めて形状の実空間測定を行なうことにより、ナノスケールの形状は逆の性質を示していることが解った。

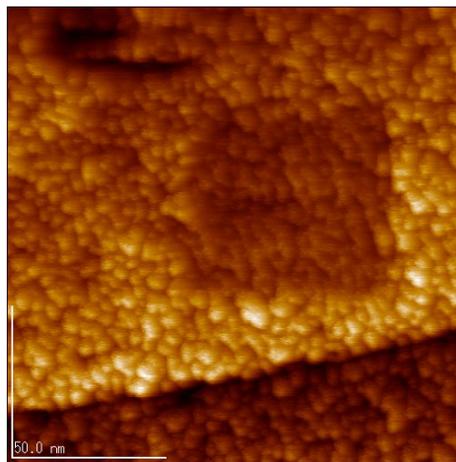


図 1 基板温度 45K で作成したアモルファス氷表面を薄くカンチレバーで削り取った後の表面構造。中央右に正方形に削り取られた様子が見える。画像スケールは 150×150nm。

(2) アモルファス氷構造の蒸着法依存性。

45K に冷却した Si(111)基板上で、斜め蒸着法により生成したアモルファス氷と、充満法により生成したアモルファス氷の氷構造をそれぞれ観察し、比較を行なった。窒素ガス吸着法により上記 2 種類の方法で生成され

たアモルファス氷の表面積測定を行なった先行研究では、その面積がほぼ等しくなるという結果が示されている。しかし、表面積が等しいからといって構造が同じであるとは限らない。本研究で採用している実空間形状測定によって初めて、生成法に依存したアモルファス氷の構造を明らかにできる。

表面形状測定の結果、斜め蒸着法で生成されたアモルファス氷は充満法で作られた氷よりもナノスケールの表面の凹凸が大きいことが明らかになった。この凹凸の違いは、氷の摩擦や吸着が関与する諸現象に大きな影響を及ぼす。この結果により、表面積が等しくても生成法により形状は異なることが解り、アモルファス氷の形状に依存した物理現象を調べる実験で得られるデータを正しく理解するための知見が得られた。

(3)ケルビンプローブ法による原子分解能観察。

Si(111)7×7 表面に H<sub>2</sub>O 分子が吸着すると H と OH に解離した状態で吸着することが知られている。しかし、表面上のどのサイトにどのように解離フラグメントが吸着するのかは未だ明らかになっていない。表面第一層の吸着状態は、その後成長するアモルファス氷の形状に関する理解に重要な情報となるため、吸着物を区別するのに役立つケルビンプローブ測定を原子分解能を有した状態で行なうことを目指し研究を行なった。当初の研究計画では、Pt(111)基板上的アモルファス氷に見られる強誘電性発現機構の解明のため、ケルビンプローブ測定は、Pt(111)表面上のアモルファス氷で行なう予定であったが、上述した、第一層の吸着状態の理解がアモルファス氷の幾何構造の理解に重要であること、および、初めて行なうケルビンプローブ測定の第一ステップとして、第一層の吸着物観察という比較的平坦で簡単な測定条件で行なうべきという判断から計画を変更した。

超高真空中で 105K に冷却した Si(111)7×7

基板に 0.1 分子層程度の H<sub>2</sub>O を蒸着し、導電性カンチレバーを用いてケルビンプローブ測定を行なった。導電性カンチレバーはその特性から、原子分解能を得ることが比較的難しいが、様々な導電性カンチレバーを試し、カンチレバーに依存した装置の調整を行なった結果、形状像の原子分解能測定が可能な条件を発見した。残念ながら、形状像と同時に測定される表面電位像については未だ原子分解能を得るには至っていない。今後、測定法の調整や装置の安定性の向上を行い、原子分解能を有した表面電位像観察の実現を目指したい。

(4)装置の低温化について。

現行の冷却システムで、冷却用の銀薄膜リボンの取り付け方法を工夫した際、最低到達温度が 26K 程度に改善されたことから、銀薄膜リボンの改良の優先順位は下げられ、実験を優先して研究を行なったが、研究期間後半で改良型銀薄膜リボンの改良も行なった。銀薄膜を束ねて超音波接合で極低温用の CG-OFC 部材に接合するという基本構造はそのままに、二種類の形状のリボンを作成した(図 2)。今後、装置本体に取り付け、冷却特性および振動特性の評価を行ないより効果的な方を採用する予定である。



図 2 改良型冷却用銀薄膜リボン。銀箔の部分は保護のため紙で巻いてクリップ止めしてある。ハッチングの部分が銀と銅を超音波接合した部分。

<引用文献>

H. Hidaka, et al., Structural effects of ice grain surfaces on the hydrogenation of CO at low temperatures, Chemical Physics Letters, 456, 2008, 36-40

H. Rickman, Kluwer Academic Publishers, Comets in the Post-Halley Era Vol. 2, 1991, 753

M. J. Ledema et al., Ferroelectricity in Water Ice, Journal of Physical Chemistry B, 102, 1998, 9203-9214

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)

[学会発表](計 3 件)

Hiroshi Hidaka, Measurement of surface profile of amorphous solid water by a non-contact atomic force microscope, Workshop on Interstellar Matter 2016, 2016年10月19日, 北海道大学(北海道・札幌市)

Hiroshi Hidaka, Observations of amorphous solid water by non-contact atomic force microscopy, Astrophysical Ice in the Lab, 2016年3月7日, Madrid(Spain)

日高宏 極低温原子間力顕微鏡によるアモルファス氷の表面構造解析, 日本地球惑星科学連合2014年大会 2014年5月24日, パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

日高 宏(HIDAKA, Hiroshi)  
北海道大学・低温科学研究所・助教  
研究者番号: 00400010

(2)研究分担者

香内 晃(KOUCHI, Akira)  
北海道大学・低温科学研究所・教授  
研究者番号: 60161866

(4)研究協力者

中坪 俊一(NAKATUBO, Syunichi)