

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 3月31日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010 ~ 2011

課題番号：22656138

研究課題名（和文）MIM トンネル接合を用いた新規電子触媒創製

研究課題名（英文）Fabrication of novel electronic-catalysts by using MIM tunnel junction

研究代表者

和田山 智正 (WADAYAMA TOSHIMASA)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20184004

研究成果の概要（和文）：本研究は金属/絶縁体/金属(MIM)トンネル接合における量子論的電子トンネル現象を基本原理として、バイアス電圧により材料表面特性を制御することを目的とした。より具体的には、MIM トンネル接合の作製条件最適化を踏まえ、バイアス電圧印加時に上部電極最表面に発生するホットエレクトロンを表面反応の駆動力として利用することを目指した。MIM トンネル接合上部電極表面に吸着したパラ、およびオルトニトロ安息香酸イオンのバイアス電圧による変化を表面増強ラマン分光法により検討した結果、Ag や Au などの自由電子金属を上部電極に用いると電極表面に表面プラズモンポラリトン(SPP)が励起され、吸着イオンの表面縮重合反応が促進されることを明らかにした。またこの表面反応のバイアス電圧依存性は Ag および Au では異なることを示した。

研究成果の概要（英文）：Precise and tunable control in electronic states of the metal surface should be directly linked to a novel catalytic reaction. Metal-insulator-metal (MIM) tunnel junction, which generates monochromatic hot-electrons under bias-voltage, would be one of the suitable devices for the hot-electron generation. The aim of this study is to clarify the tunnel junction surface works as a promoter of the surface reaction of the adsorbed molecules. We investigate the hot-electron-induced surface reaction of p- and o-nitrobenzoic acid (PNBA,ONBA) on the Ag(Au) top electrode of the Ag(Au)/AlOx/Al tunnel junction by using surface enhanced Raman scattering (SERS). The results show that the hot-electron generated under positive-bias voltage can induce reductive coupling reaction of the adsorbed molecules to generate azodibenzoate at the top electrode surface through surface plasmon polariton (SPP) resonance.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	0	1,900,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	390,000	3,590,000

研究分野：材料界面物性

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：トンネル接合、電子触媒、ホットエレクトロン

1. 研究開始当初の背景

外部パラメーターによる材料(薄膜)表面の

反応制御はチャレンジングな研究テーマの1つであり、本挑戦的萌芽研究は、従来と一線

を画するアプローチでそのような状況のブレークスルーを目指した。すなわち、"金属/絶縁体/金属(MIM)接合中における量子論的電子トンネル現象を基本原理とした材料表面機能の制御"である。

2. 研究の目的

本研究は、新しい概念の“電子触媒”として MIM トンネル接合の上部電極が金属表面の機能制御に応用可能であることを実証する。より具体的には MIM トンネル接合作製条件の明確化をふまえ、トンネル接合に対してバイアス電圧を印加した際に発生する、フェルミ準位よりも高いエネルギー状態にある電子（ホットエレクトロン；HE）を表面反応の駆動力として利用し、HE を吸着分子に作用させて表面反応のバイアス電圧による制御を目指した。

3. 研究の方法

3-1) トンネル接合の作製

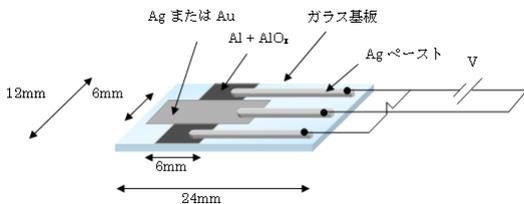


Fig.1 トンネル接合模式図

ガラス基板(12 mm×24 mm)をエタノール中(和光純薬：試薬一級)で 15 分間超音波洗浄後、真空チャンバー内の基板ホルダーにセットして金属薄膜を真空蒸着し、トンネル接合電極及び絶縁層を作製した。具体的には真空度が 1×10^{-5} Pa 以下になったところで膜厚 30nm の Al(Aldrich:99.999%)を抵抗加熱蒸着する。蒸着中の真空度は 1×10^{-4} Pa 以下である。蒸着膜厚、および蒸着速度は水晶振動子法によりモニターした。蒸着速度は 0.1nm/s とした。トンネル接合における絶縁層は、Al 蒸着膜を熱酸化した AlO_x を用いた。Al の蒸着後、真空チャンバー内に O₂ を 1 気圧導入し 550°C に加熱することによりその表面を熱酸化した。本研究においては、室温にある基板が 550°C に到達するまで 20~30 分程度を要し、酸化に要した全時間はヒーターによる加熱開始から約 1 時間 30 分程度である。Al 薄膜（下部電極）を表面酸化後再びチャンバーを真空排気し、Ag(和光純薬：99.99%)もしくは Au(石福金属：99.99%)薄膜を蒸着した。蒸着条件は Al 下部電極の場合と同様である。電極膜厚は 18nm(Ag)、及び 14nm(Au)程度とした。作製した Ag(Au)/AlO_x/Al トンネル接合の模式図を Fig.1 に示す。Al、Ag (Au) の蒸着範囲はともに 12 mm×6 mm であり、6 mm×6 mm の

範囲にトンネル接合が形成される。作製したトンネル接合に対して、Fig.1 に示すように導電性の Ag ペーストを介して導線に接続しバイアス電圧を印加した。

3-2) トンネル接合の I-V 曲線測定

Ag(Au)/AlO_x/Al 接合のトンネル特性を評価するために電流-電圧 (I-V) 曲線を測定した。測定には、関数発生装置内蔵のポテンシオスタット(北斗電工：HAB-151)を用いた。電位の掃引速度は 50 V/s~10 mV/min まで可変であり、電流検出レンジは最小 10 μA である。実験は掃引速度 50 mV/s とした。I-V 曲線はポテンシオスタットからの信号を PC により処理して得た。このときの信号処理に NI(ナショナルインスツルメンツ)の Labview を用いた。

3-3) 電極表面吸着分子のラマン分光測定

作製した Ag(Au)/AlO_x/Al トンネル接合表面吸着分子のバイアス電圧印加時における変化を表面増強ラマン散乱 (SERS) 法により検討した。表面吸着分子にはパラニトロ安息香酸(PNBA)、オルトニトロ安息香酸(ONBA)を用い、それぞれエタノール (和光純薬工業製、99.5%) に溶解して、 10^{-3} mol/l、 10^{-2} mol/l の溶液を作製し、一定速度で回転するトンネル接合に滴下・吸着(スピンコーティング)させた。その後、エタノールで試料表面を洗浄し試料とした。

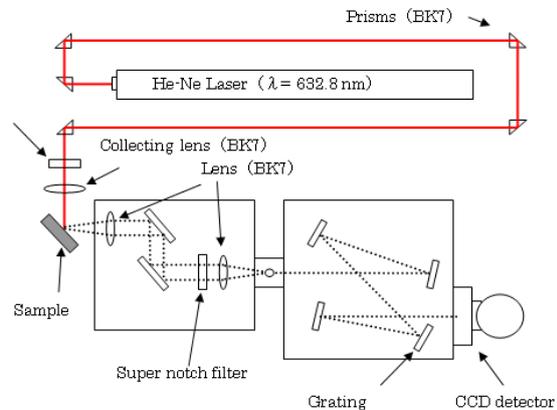


Fig.2 ラマン分光測定系の概略

SERS スペクトル測定の光学系を Fig.2 に示す。ラマン励起用光源として波長 632.8 nm の He-Ne レーザー(昭和オプトロニクス製、GLG5740、出力：40mW)を用いた。レーザー光は、試料に照射する前にレーザーラインフィルタを通り集光レンズで収束・集光される。試料からの散乱光は CCD 光検出器に導かれるが、散乱光の中にはレイリー散乱光とラマン散乱光が存在する。ラマン散乱光はレイリー散乱光に比べ非常に弱いので、レイリー散乱光を遮断するためノッチフィルターを光路に挿入する。ノッチフィルターを出

た光はスリットを通り、グレーティング（回折格子：1/1800cm/本）を通過後 CCD 光検出器に至り、ラマン散乱光を検出する。CCD からの出力は PC で処理しラマンスペクトルに変換される。

4. 研究成果

4-(1) トンネル接合電極表面化学反応の電極依存性

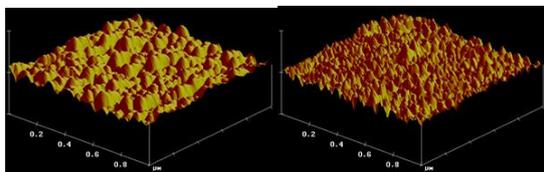


Fig.3 上部電極表面の AFM 像 Ag(左)、Au(右)

作製したトンネル接合の Ag および Au 上部電極表面の AFM 像を Fig.3 に示す。図から、上部電極表面はナノレベルで荒れていることがわかる。トンネル接合へのバイアス電圧印加により発生するホットエレクトロンが電極表面に達すると表面プラズモン(SP)が発現する。この SP が光の電磁波と結合し表面プラズモンポラリトン(SPP)が励起される。通常 SPP の分散曲線において、SP の波動ベクトルの大きさ(波数)は同じ振動数の大気中の光の波数よりも常に大きい。したがって平坦な金属表面に直接光を入射しても SPP は励起できない。しかしながら、Ag および Au のような自由電子金属の場合、Fig.3 に示されるようなナノレベルの荒れが存在すると光と SP が交わり SPP が励起され、表面電場が増加する。以上を踏まえて、PNBA および ONBA を Ag および Au トンネル接合電極表面に吸着させ、電圧を印加したときのホットエレクトロン(HE)の表面化学反応を比較検討した。

4-(1)-① トンネル接合上部電極表面に吸着した PNBA イオンの SERS スペクトル変化

Ag トンネル接合にバイアス印加電圧を印加して測定した SERS スペクトルを Fig.4 に示す。測定は 0V→0.5V→0V→1V のようにスペクトル測定は一旦電圧を 0V に戻した後にいき、順次目的とするバイアス電圧を印加した。Ag 電極に対して正にバイアスした場合(Fig.4 (左))、すなわちホットエレクトロンが電極表面に発現する条件においては吸着 PNBA イオンに帰属される 1350cm^{-1} と 1380cm^{-1} のバンド強度がバイアス電圧 2.0V を超えたところから増加し、さらに 1450cm^{-1} に新たなバンドが現れその強度がバイアス電圧とともに増加

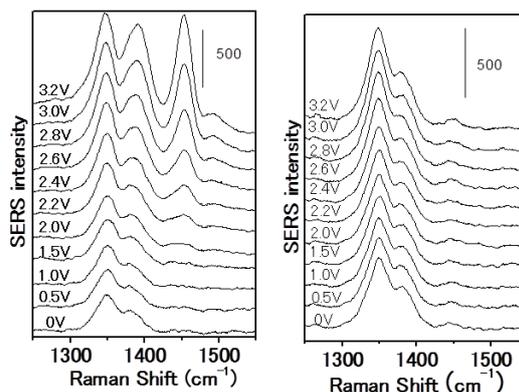


Fig.4 吸着 PNBA のラマンスペクトルの印加電圧依存性 (左)印加電圧+(右)印加電圧-

した。一方 Ag 電極を負に印加した場合(Fig.4(右))、正に分極したときと比べ SERS スペクトルに大きな変化は見られない。したがって、正のバイアス電圧を印加した際に Ag 電極表面に発現する HE が吸着 PNBA イオンに作用すること、とくに 1450cm^{-1} に現れた新たなピークはアゾ基伸縮振動に帰属され、吸着 PNBA イオン同士による還元カップリング反応が進行し、アゾ基が生成したことに対応すると考えられる。次に、上部電極を Au とした Au/AlOx/Al トンネル接合電極表面の吸着 PNBA イオンについて、Ag 電極と同様バイアス電圧を 0V から正方向および負方向に徐々に増加させながら SERS スペクトル測定を行った。得られた結果は Ag 電極の場合と定性的に一致した。すなわち、Au

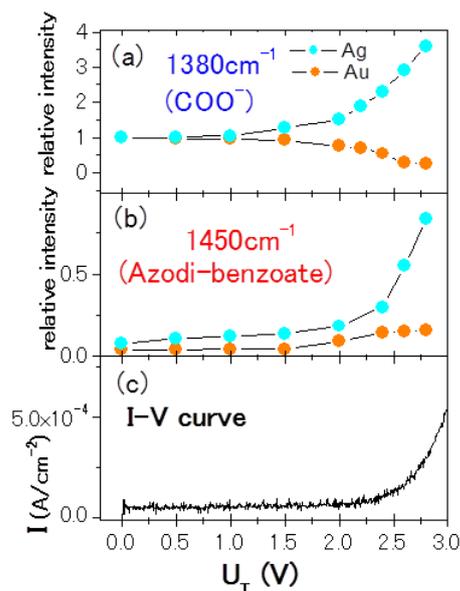


Fig.5 吸着 PNBA のラマンバンド強度の印加電圧依存性と I-V 曲線

電極を正に印加した場合、PNBA イオンによるバンド強度が大きく減少し、さらにアゾ化合物に帰属するバンド強度がわずかに増加した。一方、負にバイアスした場合は PNBA イオンのバンド強度は減少するものの、アゾ基に帰属される 1450cm^{-1} のバンド強度はほとんど変化しない。トンネル接合上部電極の違い (Ag と Au) により見られるラマンバンド強度のバイアス電圧依存性を Fig.5 に比較して纏めた。

4-(1)-② AgおよびAu薄膜の可視吸収とトンネル接合の logI-V 曲線

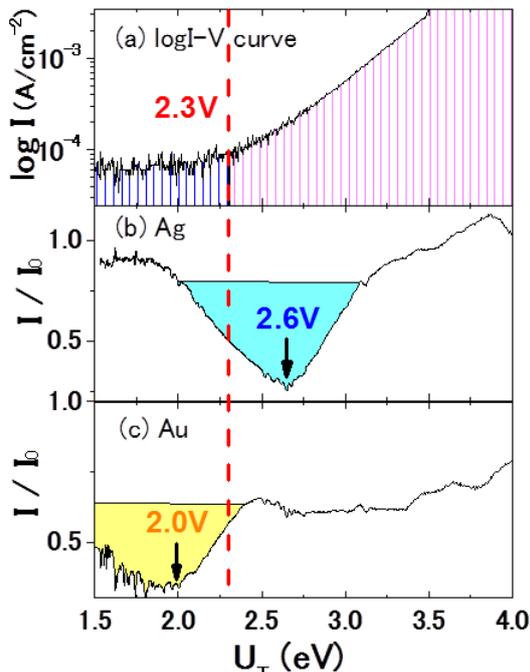
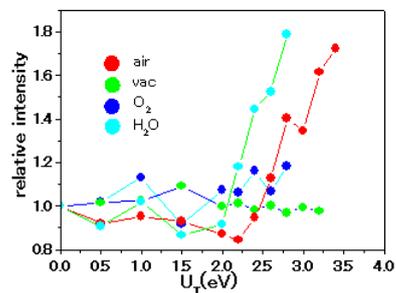


Fig.6 トンネル接合の logI-V 曲線 (a)と Ag(b)および Au(c)電極薄膜の可視吸収

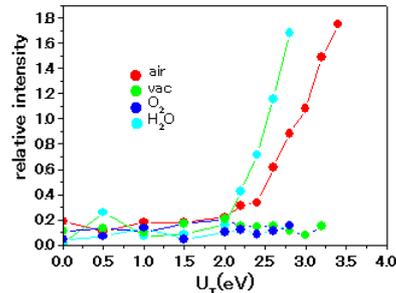
Fig.6 はガラス基板上の膜厚 15nm の Ag と Au 薄膜の可視吸収スペクトルを logI-V 曲線と比較したものである。可視吸収スペクトルのピーク (Ag : 2.6eV, Au : 2.0eV) はそれぞれの表面プラズモン振動数に対応する。すなわち、Ag および Au 金属薄膜の表面プラズモン振動数は Ag 薄膜で 470nm, Au 薄膜の場合 600nm であることがわかる。一方、logI-V 曲線からはファウラーノルドハイムトンネルがバイアス電圧 2.3V 付近から始まり、HE 密度が急激に増加することがわかる。Ag 薄膜の表面プラズモン振動数に対応する電圧 2.6eV は HE 密度が急激に増加する 2.3eV よりも高いため、Ag 電極上では HE が発生し、それに伴って表面プラズモンポラリトン(SPP)が励起される。その結果、表面電場が SPP により強く

なるため PNBA イオンの還元カップリング反応が促進されたと考えられる。一方、Au 薄膜の場合 SPP が励起される 2.0eV では発生する HE 密度が十分でなく、結果として SPP はほとんど励起されないため、吸着 PNBA イオンの還元カップリング反応も進行しにくいと考えられる。このときバイアス電圧によるエネルギーはジュール熱に変化し、PNBA を熱分解したと考えられる。このように、Ag と Au の表面プラズモン振動数の違いが吸着 PNBA の表面反応性に関係することがわかる。

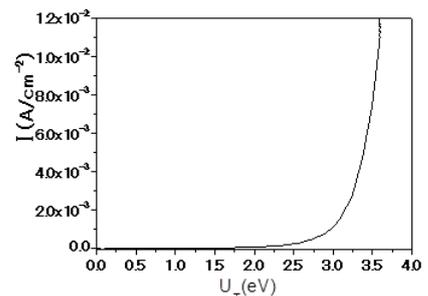
4-(2) トンネル接合電極表面化学反応の雰囲気依存性



(a) PNBA に帰属するバンド強度変化



(b) アゾ化合物に帰属するバンド強度変化



(c) I-V 曲線

Fig.7 吸着 PNBA の印加電圧によるラマンバンド強度変化(雰囲気依存性)

Fig.7 は Ag 電極表面に吸着した PNBA イオンの SERS バンド強度変化が測定雰囲気によりどのように依存するかを比較したものである。Fig.4 との比較から明らかのように、大気中(赤)と比較して真空中(緑)では、バイアス電圧に依存した SERS バン

ド変化はほとんど見られない。次に、クライオスタッドに試料を設置後真空排気し、その後大気中に含まれる反応性成分として酸素と水蒸気をそれぞれクライオスタッドに導入し、SERS スペクトル変化を検討した。酸素 1atm の場合(青)、真空下と同様、トンネル接合にバイアス電圧を印加しても SERS バンドはほとんど変化しない。一方、測定温度 22℃における飽和蒸気圧(約 20Torr)で水蒸気を導入(赤)すると、バイアス電圧の増加とともに SERS バンド強度は増加し大気中における測定結果とほぼ一致した。すなわち、トンネル接合への電圧印加時における吸着 PNBA イオンの還元カップリング反応は大気中に含まれる水蒸気が寄与していることがわかった。

4(3) トンネル接合電極表面化学反応と吸着種の構造

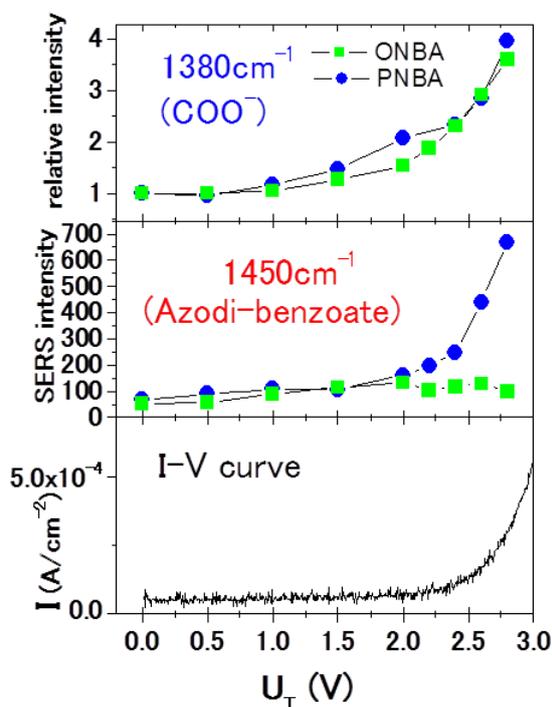


Fig.8 PNBA と ONBA の比較

室温大気中で Ag/AlO_x/Al トンネル接合の Ag 上部電極に吸着した ONBA に対して正のバイアス電圧を印加し SERS スペクトル変化を測定した。4-1 で述べたように PNBA の場合、アゾ基に帰属されるバンド強度が正のバイアス電圧とともに著しく増加する。これに対して ONBA ではほとんど変化しない。Fig.8 はバイアス電圧の増加に伴う PNBA と ONBA の 1380cm⁻¹ と 1450cm⁻¹ のバンド強度の変化を示した。図から明らかなように 1380cm⁻¹ の SERS バ

ンド強度はバイアス電圧とともに増加した。これに対して 1450cm⁻¹ のバンドは、PNBA のみ増加する。この結果は、吸着 ONBA イオンの還元カップリング反応が起こり難いことを示唆している。すなわち PNBA の構造異性体である ONBA は、ニトロ基の位置の違いにより、立体障害のため還元カップリング反応が抑制されたものと推定される。

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)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1)研究代表者

和田山 智正

(WADAYAMA TOSHIMASA)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20184004

(2)研究分担者

(3)連携研究者