

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17468

研究課題名(和文)イオン化した気体分子による金属表面への吸着・衝突現象の動的解析

研究課題名(英文)Dynamic analysis of adsorption and collision of ionized gas molecules on metal surfaces

研究代表者

麻生 亮太郎 (ASO, Ryotaro)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：40735362

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：気体雰囲気中で原子分解能観察ができる環境制御・透過電子顕微鏡(E-TEM)を利用することで、ナノスケールの空隙を持つ金属電極(ナノギャップ電極)における気体反応機構を解明した。電極間をトンネルする電子と気体分子の相互作用により、電極表面に電界蒸発や動的ナノ構造体形成といった様々な原子・分子ダイナミクスが誘起された。さらに、電子線ホログラフィ法を用いることで、電圧印加時の金ナノギャップ電極間に形成される局所的な電界分布を直接可視化した。これにより、気体種やトンネル電流に依らず電界が形成され、電極表面の構造変化を誘起することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：By using environmental transmission electron microscopy (E-TEM), we elucidated what happens to gases in a metal nanogap under a strong electric field. We found that gas molecules interact with tunneling electrons across the nanogap, inducing field evaporation of gold atoms and formation of a dynamic nano-flow-path. Moreover, direct visualization of the local electric field in nanogap electrodes revealed that the electric field formed in the nanogap was highly stable during electron tunneling independent of the surrounding environments and caused the structural changes of the electrode surface.

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 ナノギャップ 金 トンネル電流 電界蒸発 その場観察

1. 研究開始当初の背景

単分子レベルの微量物質の固体表面への吸着や脱離を観測する方法は、化学・生物・材料化学分野への応用が可能な技術である。例えば、ナノスケールの空隙を持つナノギャップ電極を用いた研究では、電流測定によるナノギャップ間を通過した単分子や DNA 分子の検出・識別、ナノギャップ間の単一分子接合の熱輸送評価など近年相次いで報告されており、センサや不揮発性メモリといったナノスケールの新しい機能デバイスとしての応用が期待されている。しかし、実環境の気体雰囲気中において、気体分子の吸着に伴う電極表面構造の変化や観測電流に与える影響は不明であり、ナノギャップ電極における実証的な気体反応メカニズムは構築されていない。

本研究代表者は気体雰囲気中において原子分解能で動的観察ができる環境制御・透過電子顕微鏡 (以下 E-TEM) を用いた研究に取り組んできた。これまで本研究代表者が所属するグループでは、気体を導入できる独自の試料室を用いて、活性中の触媒表面に吸着した気体分子を直接観察し、気体雰囲気中で金ナノ粒子表面の原子配列が系統的に変化することを解明してきた。固体表面における気体反応が、気相反応や触媒化学において重要な要素となることを実証してきた。また固体表面に気体分子が吸着すると気体・個体間の電荷移動により表面の電子状態が変化する。

これらの事実から、気体雰囲気中での高分解能観察が可能な E-TEM 内でナノギャップ電極を作製することで、気体分子の電極表面への吸着現象を直接観測することができる考えた。球面収差補正器を搭載した E-TEM を用いることで画像の空間分解能を著しく向上させることができ、表面構造の変化を原子レベルで動的に観察することが可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、ナノスケールの空隙を持つ金属電極 (ナノギャップ電極) において電子衝突による気体分子のイオン化とそれに伴う電流・構造変化を動的解析することでナノギャップの気体反応機構を解明する。

観測には、気体雰囲気中で原子分解能観察ができる環境制御・透過電子顕微鏡 (E-TEM) を利用する。本研究では、第一に様々な気体雰囲気中の電流測定から気体分子のイオン化現象と金属電極表面の構造変化を抽出する。第二に電極表面の構造変化と電流変化の相関から、気体分子と金原子のダイナミクスを解明する。第三にナノギャップ電極に形成される電界をその場観察することで、気体反応との関係を明らかにする。金ナノギャップ電極に対する様々な気体反応を系統的に解析することで、気体雰囲気中のナノギャップ電極の学理を構築することを目的とする。

3. 研究の方法

気体雰囲気中の金ナノギャップ電極表面における反応を動的解析するために、下記 (1)~(5) を実施する。

(1) 極細先端を持つ金電極針の作製

先端の曲率半径が数 nm の金電極針の作製手法を確立する。電解研磨法によって作製し、電子顕微鏡内で表面処理を施すことによって、表面反応解析に適した原子レベルで清浄な表面を形成する。

(2) 真空中におけるトンネル電流の観測

E-TEM 内でナノギャップ構造をその場形成し、まず真空中で電気測定を行う。電圧印加時の電極間に流れるトンネル電流とギャップ間隔の関係を明らかにする。

(3) 気体雰囲気中における電極表面構造の観察と電流測定

酸素、水素、窒素を導入して、金ナノギャップ電極表面の構造変化と電流への影響を解明する。電子線量・印加電圧・ギャップ間隔・気体種・気体分圧依存性を全て明らかにする。

(4) 表面における原子・分子ダイナミクス解析

気体雰囲気中での原子分解能その場観察結果から、電極表面における気体分子のダイナミクスを考察する。

(5) 局所的な電界分布の可視化

金ナノギャップ電極に形成される電界を電子線ホログラフィ法によって可視化する。電界分布の経時変化をその場観察することで、表面構造や電流との関係を解明する。

4. 研究成果

本研究の成果を以下にまとめる。

(1) 極細先端を持つ金電極針の作製

ナノギャップ電極用の金電極針は、電解研磨法によって作製し、最適な作製条件を確立した。酸素雰囲気中における電子線照射により、先端表面の不純物を除去し、さらに電極同士を電圧印加しながら接触・引き離しを繰り返すことで、極細 (数 nm) の先端を形成した (図 1 a)。

(2) 真空中におけるトンネル電流の観測

作製した金電極針をピエゾ駆動搭載の電気測定 TEM ホルダーに装着した。TEM 内で金電極針同士を対向させて近づけ、金ナノギャップ構造をその場形成した。真空中で金ナノギャップ電極間に電圧を印加し、ギャップ間隔を変化させてトンネル電流を測定した (図 1 a)。印加電圧を 0.5 V から 5.0 V まで変化させることでポテンシャル障壁高さ (4.7 ± 0.3 eV) を算出した。これはバルクの金の仕事関数とよく一致しており、作製した金電極針が原子レベルで清浄な表面を持つことが確認できた。

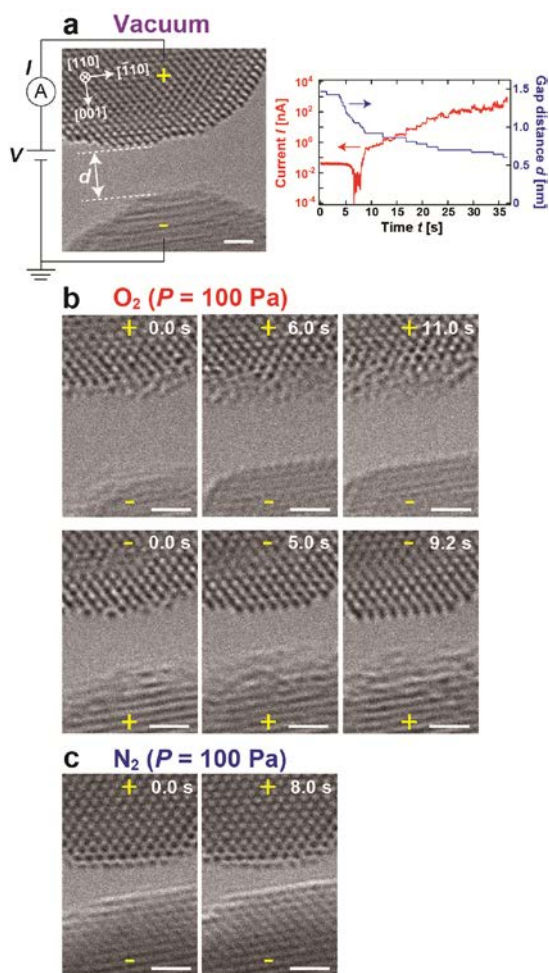


図1. 気体雰囲気中の金ナノギャップ電極。(a) 真空中における TEM 像 (左側) とトンネル電流測定 (右側)。(b) 酸素中の電極表面の構造変化。(c) 窒素中の電極表面の構造変化。スケールバーは 1 nm を示す。

(3) 気体雰囲気中における電極表面構造の観察と電流測定

気体雰囲気中における構造変化ならびに電流変化を調べるために、酸素・窒素・水素それぞれ 100 Pa まで導入した。酸素 100 Pa 中で 5.0 V の電圧を印加した場合、ギャップ間隔を狭めていくと正極表面の金原子層が乱れだした (図 1 b)。これに伴って、正極表面の金原子 (金クラスター) が負極へ飛翔する電界蒸発現象が観察された。電極の符号を反転させると逆方向への電界蒸発が起こり、この現象が金ナノギャップ電極間に形成された電界によって引き起こされることが示唆された。

窒素 100 Pa 中で同様の観測を行ったところ、金電極表面の構造は真空中と同様に原子レベルで安定であり、電界蒸発現象は観察されなかった (図 1 c)。また、水素中でも同様に表面の金原子層の結晶構造は安定であった。

ここで、気体雰囲気中における金ナノギャップ電極の電気特性を明らかにするために、

気体圧力を系統的に変化させた際の電流変化をまとめた (図 2)。気体を導入することで、真空中と比べてトンネル電流は著しく減少した。これは気体種にも依存しており、窒素、水素と比べて酸素を導入した場合に電流が最も減少した。また、全ての気体雰囲気中で気体圧力の増加につれて、電流も減少していった (図 2 b)。ギャップ間隔を小さくしていくと、真空中では電流が指数関数的に増加していくが、気体を導入するとその増加の割合が減少した (図 2 c)。今回の実験で形成される電界強度は、最大でも約 8 V/nm であり、これは気体のイオン化に必要な電界強度に及ばない。そのため、気体導入による電流の減少は、気体のイオン電流によるものではなく、導入した気体分子がナノギャップ電極間をトンネルする電子の流れを阻害することで引き起こされたと考えられる。

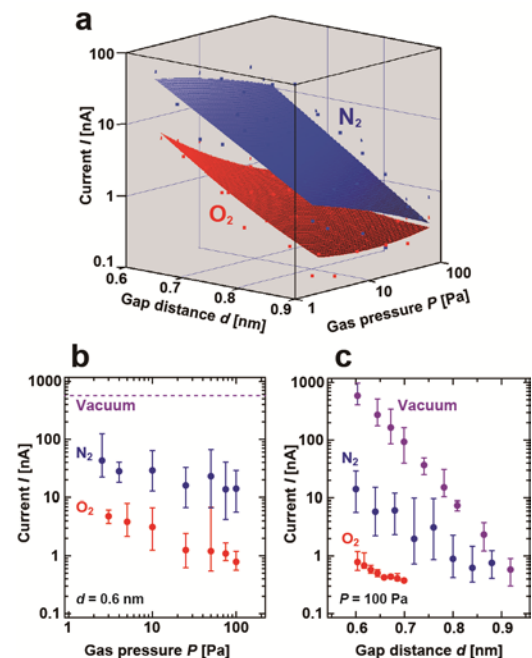


図2. 気体雰囲気中の金ナノギャップ電極の電流変化。(a) ギャップ間隔、気体圧力に対する電流の3次元プロット。(b) 気体圧力に対する電流変化。(c) ギャップ間隔に対する電流変化。

(4) 表面における原子・分子ダイナミクス解析

気体雰囲気中では、真空中では現れない原子ダイナミクスが観測された。酸素中で 0.5 V の電圧を印加してギャップ間隔を狭めていくと、正極表面の金原子が盛り上がり、ある瞬間にギャップ間を架橋する構造体が現れた。E-TEM その場観察により、この構造体内部を金原子が移動する様子が観察された。正極から移動した金原子は負極表面に積層して表面構造が再構成された。この動的ナノ構造体を解析するために、画像の FFT 解析を行

った。ハローリングに対応する最近接原子間距離はバルクの金よりわずかに大きく、金の酸化物が一部形成されていることを示唆している。この新現象は、真空中、窒素中、水素中では起こらず、また電子線照射無しの条件でも生じることを実験的に確認した。

この動的ナノ構造の形成メカニズムを考察する。ナノギャップ電極間をトンネルする電子は数 eV のエネルギーを持ち、酸素分子に衝突することで電子付着が起こる。電子付着によりイオン化した酸素分子は、ナノギャップ電極間に形成される強電界によって加速されて正極表面に衝突する。これによって正極表面の金原子の電界蒸発が誘起されると考えられる。電子付着の散乱断面積と気体分子イオンの寿命は気体種によって異なるため、電界蒸発現象は気体種に依存すると考えられる。これらの結果は、現在論文投稿中である。

(5) 局所的な電界分布の可視化

電圧印加したナノギャップ電極には、強電界が形成される。しかし、その電界分布と電極表面構造の変化との相関は不明である。そこで、TEM 内で電界分布を可視化できる電子線ホログラフィ法を用いて、金ナノギャップ電極における電界分布の変化をその場観察した。

対向する金ナノギャップ電極と平行にバイプリズムを配置して、真空領域から取得した参照波と試料部分から取得した波を干渉させることでホログラムを形成する(図3a)。バイプリズムへの印加電圧と取得画像の倍率を検討して、電子線ホログラフィ解析が行える最適条件を確立した。実際に取得した金ナノギャップ電極のホログラムでは、十分な分解能の干渉縞が観察できた(図3b)。このホログラムから位相像を再構成することで、ナノギャップ周りの電界分布を可視化できた(図3c)。位相像から、ナノギャップに近づくにつれて電界が集中している様子が見られる。連続ホログラムを取得してそれらを位相像に再構成することで、電界分布のその場観察が可能となる。

真空中でトンネル電流が観測された際の電界分布はほとんど変化しなかった。しかし、電極が近づいて破断すると、電極表面形状の変化とともに電界も大きく変化した。酸素中でも真空中と同様の電界が形成されており、電流によらず電界分布に変化は見られなかった。これらの結果から、金ナノギャップ電極に形成される電界は気体種やトンネル電流に依らず、電極の形状変化に寄与することがわかった。この結果は、現在論文投稿準備中である。

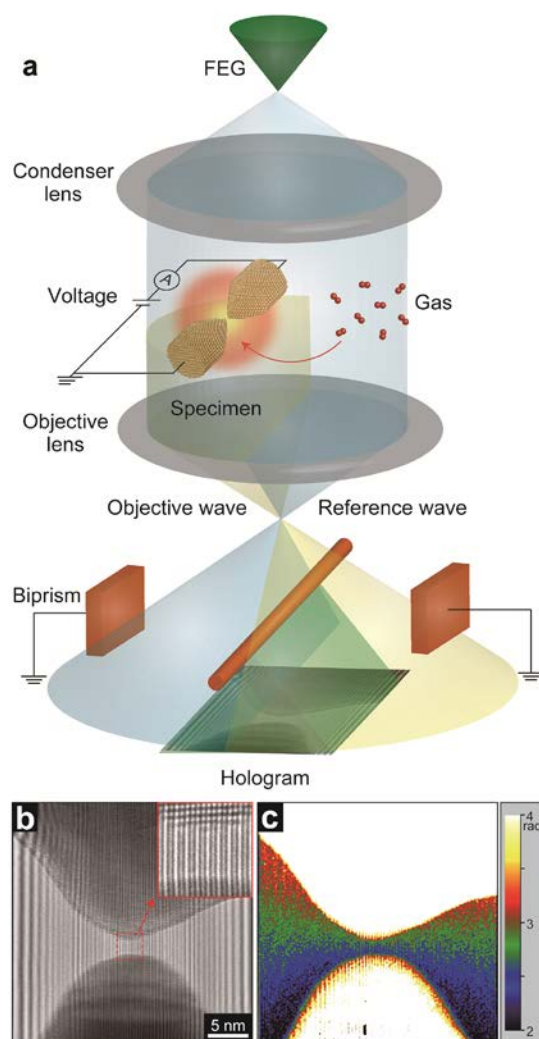


図3. 気体雰囲気中の金ナノギャップ電極の電界分布の可視化。(a) 電子線ホログラフィ法の模式図。(b) 電圧印加時の金ナノギャップ電極のホログラム。挿入図はナノギャップ部分の拡大図。(c) 再構成された位相像。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計3件)

- ① Ryotaro Aso, Yohei Ogawa, Hideto Yoshida, Seiji Takeda, "Analysis to reveal dynamical and correlated atomic displacements on gold surfaces depending on various environments," The 16th European Microscopy Congress (emc2016), Lyon, France, August 29, 2016.
- ② 麻生亮太郎、小川洋平、吉田秀人、竹田精治、様々な環境下における金表面の原子レベルその場観察、第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月14日、パシフィコ横浜
- ③ 麻生亮太郎、小川洋平、吉田秀人、竹田精治、様々な環境下における金表面構造の原子レベル動的解析、日本顕微鏡学会第73回学術講演会、2017年6月1日、札幌コンベンションセンター

[その他]
ホームページ等
<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/nmf/achievement.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

麻生 亮太郎 (ASO, Ryotaro)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：4 0 7 3 5 3 6 2