

令和 6 年 5 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K20552

研究課題名（和文）電子的に励起したナノギャップ内における新規物質合成

研究課題名（英文）Synthesis of novel materials in an electronically-stimulated nanogap

研究代表者

吉田 秀人（Yoshida, Hideto）

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：00452425

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,700,000円

研究成果の概要（和文）：気体中で電圧を印加した金、パラジウム、白金ナノギャップ電極において、電極表面の構造が原子スケールで変化する現象を環境制御型透過電子顕微鏡により可視化することに成功した。電極表面の原子配列が乱れ、電界蒸発により原子が正極から負極に移動する様子を観察した。また、酸化物や窒化物のナノ構造が電極表面で形成・消失する現象を観察した。ナノギャップ電極先端近傍に形成される電界、表面電荷のシミュレーションにより、電極表面の原子・分子ダイナミクスが電界強度と相関することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2つの電極からなるナノメートルサイズの空隙（ナノギャップ）にガス中で電圧を印加した際に起こる現象を環境制御型透過電子顕微鏡による直接観察とシミュレーションにより調べた。電極表面の構造が電界強度と気体種と気体圧力に依存して変化する現象や、酸化物や窒化物のナノ構造の形成過程を原子スケールで観察した。本研究により得られた成果は、ナノギャップ電極における電子と気体分子との反応メカニズムの解明と、新規ナノ材料の開発に繋がる。

研究成果の概要（英文）：We succeeded in visualizing the phenomenon in which the surface structure of the biased gold, palladium, and platinum nanogap electrodes changes at atomic scale in gases by environmental transmission electron microscopy. The atomic arrangement on the electrode surface was disordered, and the atoms moved from the positive electrode to the negative electrode via field evaporation. We observed the phenomenon in which nanostructures of oxides and nitrides form and disappear on the nanogap electrode surface. Through simulations of the electric field and surface charge formed near the tip of a nanogap electrode, we found that the atomic and molecular dynamics on the nanogap electrode surface are correlated with the electric field strength.

研究分野：電子顕微鏡、ナノ材料、構造解析、その場観察

キーワード：ナノギャップ 電子顕微鏡 原子スケールその場観察 電界蒸発

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

新規物質の合成法の開拓はあらゆる分野で重要である。特にナノメートルスケールでサイズ、構造・機能を制御した物質を、機能を発揮したい環境においてその場で合成する技術が必須になると考えられる。そのために化学と分子生物学が融合した複合・合成プロセス、情報科学と材料科学が融合したマテリアルズインフォマティクスなどのアプローチで人工ニューロンネットワーク構築、反応環境誘起の触媒構造などの新規物質合成へ向けた研究が進められている。一方で、特殊環境下での物質合成へのチャレンジは従来から推進されており、高圧・磁場・電場の印加、プラズマ、微細加工、イオン・電子線照射などによる報告があり大きなインパクトを与えている。本研究代表者は、これまでに 2 つの金属電極からなるナノメートルサイズの空隙 (ナノギャップ) 電極において、新規ナノ材料の合成と新規現象の探索に取り組んできた。窒素中で、2 つのパラジウム電極からなるナノギャップ電極に電圧を印加すると、ある電界強度以上で正極側のパラジウム電極表面に窒化パラジウム (PdN) のナノ構造が形成することを発見した。これは、金属電極材料種、気体種、印加電圧などの合成条件を変えることで新規ナノ材料を合成できる可能性のある新手法である。

## 2. 研究の目的

ナノギャップ電極において、固体と気体から、通常的环境では存在できない新規ナノ材料を、電子的な励起を制御することで人工的に合成する方法を開拓し、合成条件を確立することを目指す。原料とする固体 (ナノギャップ電極材料) は、金、白金、パラジウム等とする。原料とする気体は酸素、窒素、水素、1vol% の一酸化炭素と空気の混合ガス (CO/air) 等とする。各種金属からなるナノギャップ電極に各種気体中で電圧を印加した際に起こる現象を環境制御型透過電子顕微鏡 (ETEM) によりその場観察する。ナノギャップ電極に印加する電圧およびギャップ間隔を変化させて、ナノギャップ内の電界強度および気体分圧に対するナノ材料の生成・消滅の相関を系統的に明らかにする。新規ナノ材料が合成されない条件についても着目し、そのような条件下でナノギャップ電極におこる変化を ETEM 観察する。また、ナノギャップ電極先端近傍に形成される空間電位分布、電界、電極先端の表面電荷をシミュレーションし実験と比較することで、ナノギャップ電極表面における気体反応メカニズムの解明も目指す。

## 3. 研究の方法

電解研磨法とイオンミリングによって、ナノギャップの電極となる金属針を作製した。針の先端が透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察に適した形状、かつ清浄になる作製条件を探索した。最適な作製条件でも、金属針の表面には厚さ数ナノメートルの炭素コンタミネーション層が付着していた。ナノギャップ電極表面でおこる現象を原子スケールで観察するためには、このコンタミネーション層は邪魔である。そこで、ETEM 内に酸素を 100 Pa 程度導入し、金属針に電子線を照射することでコンタミネーション層と酸素を反応させ、一酸化炭素や二酸化炭素として除去した。電極針の金属種は金、白金、パラジウムとした。次に、作製した一対の金属針を TEM ホルダー (Nanofactory holder) に向かい合わせに配置し、ETEM (Titan ETEM G2) 内で一方の金属針をピエゾ素子で前後、左右、上下に数オングストロームの精度で動かしギャップ間隔を制御することでナノギャップ電極を形成した。

形成したナノギャップ電極に酸素、窒素、水素、CO/air 中で電圧を印加し、電極表面の形状や原子スケール構造の変化を ETEM その場観察した。ナノギャップ内の電界強度は、電極間の距離を固定し印加電圧を変化させる、あるいは印加電圧を固定し電極間の距離を変化させることで制御した。

## 4. 研究成果

### (1) 白金ナノギャップ電極表面における酸化物の生成と消失

電圧を印加した白金ナノギャップ電極を真空中、酸素中、窒素中で ETEM その場観察し、その表面形状や原子スケール構造の変化を調べた。その結果、すべての観察雰囲気中で白金電極の表面には酸化物層が形成することが分かった (図 1)。酸化物層の厚さは真空中で約 0.5 nm、酸素と窒素中では約 1 nm であった。酸化物層の高分解能 TEM 像には、間隔 0.27 nm の原子コラムに対応するコントラストが見られることから、酸化物は PtO か PtO<sub>2</sub> であると考えられる。さらに、白金ナノギャップ電極に電圧を印加してギャップ間隔を狭め電界強度を大きくすると、負極側でのみ酸化物層が消失した (図 2)。この現象が観察されるときにはトンネル電流が計測されている。負極に流れ込んだ電子により電極表面の白金酸化物が還元され、消失したと考えられる。この酸化物相の消失は真空中、酸素中、窒素中のいずれの雰囲気においても観察されたが、特に窒素中で顕著であった。白金ナノギャップ電極周辺の酸素量が少ない雰囲気ほど白金酸化物の還元が促進されると考えられる。

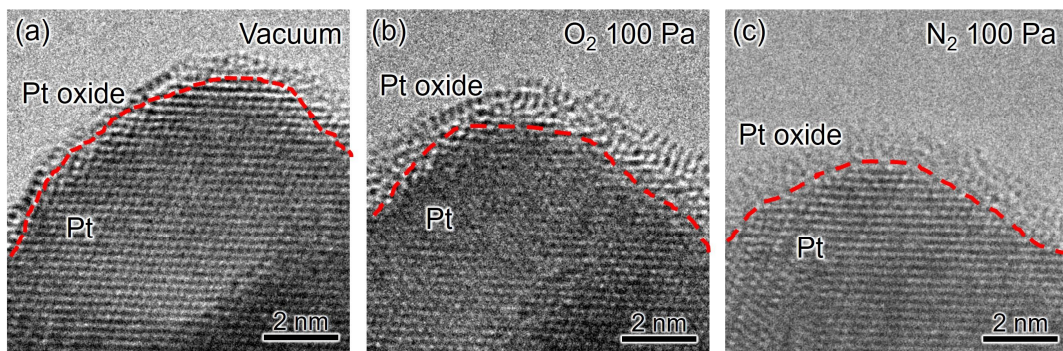


図1 (a)真空中、(b)酸素 100 Pa 中、(c)窒素 100 Pa 中の白金ナノギャップ電極表面の高分解能 TEM 像。赤破線は白金と白金酸化物の界面を示す。

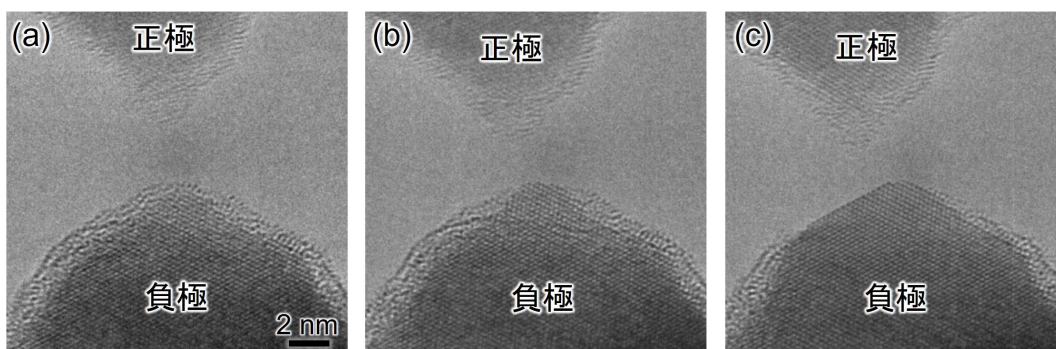


図2 窒素 100 Pa 中、印加電圧 10V の白金ナノギャップ電極。ギャップ間隔を狭めるにつれ、負極表面の白金酸化物が徐々に消失する。

## (2)パラジウムナノギャップ電極における電界蒸発

パラジウムナノギャップ電極においては、酸素および水素中で電圧を印加すると、正極表面のパラジウムが電界蒸発し、パラジウム原子が負極側に移動する現象が観察された。その電界強度の閾値は約 5 V/nm であった。真空中では 8 V/nm まで電界強度を上げてても同様の現象は観察されなかったことから、酸素・水素ガス分子がパラジウム表面に吸着・反応することで電界蒸発し易くなっていると考えられる。

## (3)金ナノギャップ電極における電界蒸発

酸素と窒素と CO/air 中で金ナノギャップ電極に電圧を印加すると、正極表面の金が電界蒸発し、金原子が負極側に移動する現象が観察された。その電界強度の閾値は酸素中、窒素中で約 4 V/nm、CO/air 中で約 6 V/nm であった。真空中では 30 V/nm まで電界強度を上げてても同様の現象は観察されなかったことから、ガス分子が金表面に吸着・反応することで電界蒸発し易くなっていると考えられる。酸素と窒素中では電界蒸発中に正極表面の構造は乱れ、アモルファス構造に変化した(図3)。一方、CO/air 中では電界放出中でも正極表面は fcc 構造を保持

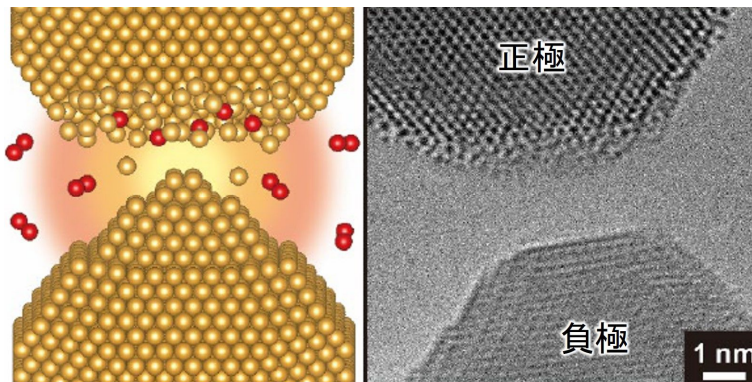


図3 酸素 100 Pa 中、電圧印加金ナノギャップ電極。正極表面の原子配列が乱れる。



していた。CO 分子が吸着することで金正極の表面構造が安定化されていると考えられる。

#### (4)金ナノギャップ電極の電界分布シミュレーション

ナノギャップ電極表面反応における局所的な電界の影響を調べるために、ナノギャップ電極先端近傍に形成される空間電位分布、電界、電極先端の表面電荷のシミュレーションを実施した(図4)。電極針先端の曲率半径ならびにギャップ間隔を系統的に変えることで、局所的に増強された電界の強度の変化を追跡した。電界蒸発時に電極正極表面の結晶構造が乱れる様子が可視化できているが、この金属電極表面の原子・分子ダイナミクスが電界強度と関連することを見出した。電界強度は電極間において最大となっており、電極表面の電荷量との関連も考えられる。本研究により得られた成果は、ナノ構造体の形成条件(印加電圧、電界強度、気体種、気体分圧、結晶面)を見出すための重要な知見となる。

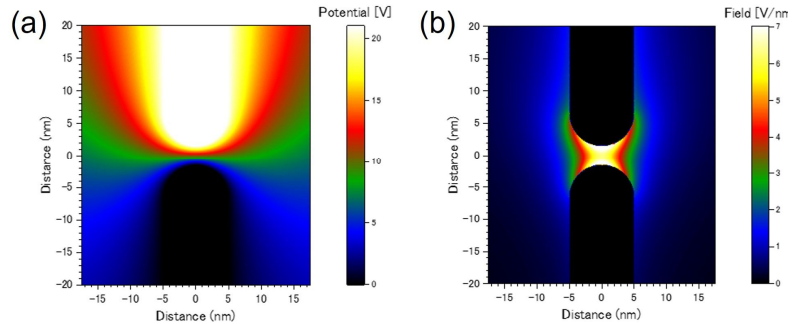


図4 ナノギャップ電極の(a)電位分布、(b)電界分布のシミュレーション

#### (5)まとめ

本研究では、気体中で電圧を印加したナノギャップ電極において、気体と固体と電子の相互作用によって引き起こされる現象を ETEM による原子スケールその場観察で明らかにした。電極表面における白金酸化物の生成と消失を観察し、その条件を明らかにした。パラジウムや金のナノギャップ電極における電界蒸発過程のその場観察に成功し、その気体種、電界強度依存性を明らかにした。一方、先行研究で発見された窒化パラジウムナノ構造のような、新規ナノ材料の形成を発見することはできなかった。しかしながら、ナノギャップ電極とする固体材料、周辺に満たす気体としては、本研究で用いたものはごく一部であり、その候補は無数にある。様々な電極材料、気体を用いた今後の研究により、新規ナノ構造や新規現象の発見が期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Kenta Yamakoshi, Yutaka Ohno, Kentaro Kutsukake, Takuto Kojima, Tatsuya Yokoi, Hideto Yoshida, Hiroyuki Tanaka, Xin Liu, Hiroaki Kudo, and Noritaka Usami	4. 巻 36
2. 論文標題 Multicrystalline informatics applied to multicrystalline silicon for unraveling the microscopic root cause of dislocation generation	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Adv. Mater.	6. 最初と最後の頁 2308599
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202308599	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Naoki Hashimoto, Kohsuke Mori, Shuichiro Matsuzaki, Kazuki Iwama, Ryota Kitaura, Naoto Kamiuchi, Hideto Yoshida, and Hiromi Yamashita	4. 巻 3
2. 論文標題 Sub-nanometric high-entropy alloy cluster: Hydrogen spillover driven synthesis on CeO <sub>2</sub> and structural reversibility	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 2131-2143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.3c00210	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Xinyi He, Seiya Nomoto, Takehito Komatsu, Takayoshi Katase, Terumasa Tadano, Suguru Kitani, Hideto Yoshida, Takafumi Yamamoto, Hiroshi Mizoguchi, Keisuke Ide, Hidenori Hiramatsu, Hitoshi Kawaji, Hideo Hosono, and Toshio Kamiya	4. 巻 33
2. 論文標題 Hydride anion substitution boosts thermoelectric performance of polycrystalline SrTiO <sub>3</sub> via simultaneous realization of reduced thermal conductivity and high electronic conductivity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Adv. Funct. Mater.	6. 最初と最後の頁 2213144
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202213144	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Masato Machida, Hideto Yoshida, Naoto Kamiuchi, Yasuhiro Fujino, Takeshi Miki, Masaaki Haneda, Yutaro Tsurunari, Shundai Iwashita, Rion Ohta, Hiroshi Yoshida, Junya Ohyama, Masayuki Tsushida	4. 巻 13
2. 論文標題 Thermal aging of Rh/ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> three-way catalysts under dynamic lean/rich perturbation accelerates deactivation via an encapsulation mechanism	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 3806-3814
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c06289	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 -

1. 著者名 Yutaka Ohno, Jianbo Liang, Hideto Yoshida, Yasuo Shimizu, Yasuyoshi Nagai, and Naoteru Shigekawa	4. 巻 61
2. 論文標題 Variation in atomistic structure due to annealing at diamond/silicon heterointerfaces fabricated by surface activated bonding	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Jpn J. of Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 SF1006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac5d11	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Masatoshi Kimura, Xinyi He, Takayoshi Katase, Terumasa Tadano, Jan M. Tomczak, Makoto Minohara, Ryotaro Aso, Hideto Yoshida, Keisuke Ide, Shigenori Ueda, Hiramatsu, Hiroshi Kumigashira, Hideo Hosono, and Toshio Kamiya	4. 巻 21
2. 論文標題 Large phonon drag thermopower boosted by massive electrons and phonon leaking in LaAlO <sub>3</sub> /LaNiO <sub>3</sub> /LaAlO <sub>3</sub> heterostructure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Lett.	6. 最初と最後の頁 9240-9246
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.1c03143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yutaka Ohno, Tatsuya Yokoi, Yasuo Shimizu, Jie Ren, Koji Inoue, Yasuyoshi Nagai, Kentaro Kutsukake, Kozo Fujiwara, Atsutomo Nakamura, Katsuyuki Matsunaga, and Hideto Yoshida	4. 巻 1
2. 論文標題 Segregation mechanism of arsenic dopants at grain boundaries in silicon	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sci. Technol. Adv Mater. Meth.	6. 最初と最後の頁 169-180
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/27660400.2021.1969701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 吉田秀人
2. 発表標題 ナノ粒子触媒の電子顕微鏡その場観察
3. 学会等名 令和5年度触媒学会西日本支部触媒技術セミナー (招待講演)
4. 発表年 2023年 ~ 2024年

1. 発表者名 Hideto Yoshida, Naoto Kamiuchi, Naoki Hashimoto, Kohsuke Mori
2. 発表標題 In situ TEM study on the structural stability of high-entropy alloy nanoparticles
3. 学会等名 IAMNano 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 吉田秀人
2. 発表標題 ETEM study of nanomaterials
3. 学会等名 日本顕微鏡学会若手研究部会2022年度シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 吉田秀人
2. 発表標題 環境制御型透過電子顕微鏡法とその応用
3. 学会等名 日本顕微鏡学会ソフトマテリアル分科会2022年度第1回講演会(招待講演)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Hideto Yoshida
2. 発表標題 Environmental TEM study of catalytic nanomaterials
3. 学会等名 2022 ASEAN Joint Workshop(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2021年～2022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～2022年

1. 発表者名 吉田秀人
2. 発表標題 ETEM観察における電子線照射の影響
3. 学会等名 2021年新春電子顕微鏡解析技術フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2020年～2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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