

令和 2 年 3 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25246003

研究課題名(和文) 気体分子と相互作用するナノギャップ電極の原子スケール動的解析

研究課題名(英文) Atomic scale and dynamic analysis of nanogap electrodes interacting with gas molecules

研究代表者

竹田 精治 (TAKEDA, Seiji)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：70163409

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,700,000円

研究成果の概要(和文)：2つの導電性物質の間にナノメートルサイズの空隙(ナノギャップ)を設けて電位差を加えるとトンネル電流が流れる。気体中でも原子スケールの観察ができる環境制御・透過電子顕微鏡(以下、E-TEM)を用いて、ナノギャップ電極間の強い電場下で気体分子が電極表面と相互作用して誘起される現象の全貌を明らかにした。気体中で動作中の電極表面上では、雰囲気によって、さまざまな原子ダイナミクスが誘起される。ナノギャップを利用するデバイスの動作原理の検証においては電極表面での原子ダイナミクスを考慮する必要がある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノギャップ間の極めて高速なトンネル電子による電子励起現象によって、ナノギャップ電極(金属)表面の原子的構造が室温では不可逆的に変化することがあることが解明された。断熱近似では説明できない有限温度での現象を原子スケールでの可視化から実証的に明らかにしたことは学術的に意義深い。

常温常圧では生成し得ない化合物が、電子的に励起されたナノギャップ両端の金属表面(正極側)においては可逆的に合成できることを明らかにした。このことは、新規物質の合成法への応用のみならず従来、未解明であった天然物質の合成プロセスの解明にもつながる成果であり、社会的にも意義深い。

研究成果の概要(英文)：Applying an electrostatic voltage between a pair of conductive electrodes that are a few nanometers apart, a tunneling current flows between the electrodes. This study brings comprehensive experimental data on the surface of the operating electrodes interacting with various gases by means of atomic resolution environmental transmission electron microscopy. It is found that various atomic dynamics is induced on the surfaces. It is strongly suggested that the atomic dynamics should be taken into account when examining the mechanism of nanogap devices and associated one such as nanopore devices at the atomic scale.

研究分野：固体構造、電子顕微鏡

キーワード：ナノギャップ 環境制御TEM 固体触媒 その場観察

1. 研究開始当初の背景

2つの導電性物質の間にナノメートルサイズの空隙(ナノギャップ)を設けて電位差を加えるとトンネル電流が流れる。このナノギャップに最近、注目が集まっており既に形成方法についても膨大な研究が行われている。

例えば、ナノギャップの両側の金属の表面に同時に気体が吸着すると顕著にラマン散乱強度が増幅される。また、金属(パラジウム)のギャップに水素を流すとトンネル電流値が増加してガスセンサーへの応用が期待される。さらにシリカ基板上に作製した金配線にナノギャップを設けて、その両端に電圧を印加する。大気中で、ある電圧を境にトンネル電流が急激に変化するのでメモリーへの応用が期待されている。気体中でギャップ両端にある電極の表面の原子配列が可逆的に変化するためと考えられている。しかし、気体雰囲気下での電極表面の原子配列が全く不明であり、原子配列データを基にした実証的なナノギャップの電子論も展開できていない。

本研究代表者らは、気体中でも原子スケールの観察ができる環境制御・透過電子顕微鏡(以下、E-TEM)の開発を進めてきた。独自の環境セル(気体が導入できる試料室)を用いて、活性中に気体分子と相互作用して変化する触媒表面の原子配列を決定した。この世界最高レベルのE-TEM法によって、強い電場中で気体と相互作用する電極表面での原子ダイナミクスを解明できるのでは、と考えた。

2. 研究の目的

同種物質間のナノギャップおよび異種物質間のヘテロ・ナノギャップに気体雰囲気下で電位差を与えた状態でその場E-TEM観察を行う。ナノギャップを構成する金属種は(Au, Ag, Pdなど)とする。ヘテロ・ナノギャップは金属(Au, Ag, Pd)および酸化物(TiO_2 , CeO_2 など)から構成させる。雰囲気は(空気、 H_2 , N_2 , O_2 , CO)およびそれらの混合ガス)として各ガスの分圧は $10^{-5}Pa$ 程度から最大で4000Paとする。ナノギャップ間の印加電圧は最大で10V程度とする。

その場観察には独自の環境セルを備えたE-TEMを利用する。空間分解能は0.1nmを達成できる。ナノギャップおよびヘテロ・ナノギャップの間隔、印加電圧、気体種およびその分圧を系統的に変化させて、気体分子と相互作用するナノギャップ電極表面の原子配列を明らかにする。同様に電子エネルギー損失分光でナノギャップ電極の金属元素の価数の変化の検出を目指す。

以上から気体雰囲気下のナノギャップの学理の構築を目指す。

3. 研究の方法

(1) ナノギャップのE-TEM内での作製法の確立

金はナノギャップおよびナノポアの電極材料として最も利用されている。そのために、系統的なその場観察・電気測定を行う最重要な対象として清浄な表面をもつ金ナノギャップをE-TEM内で作製する方法を確立する。引き続き、各種ナノギャップを作製する。

(2) ナノギャップのE-TEM観察条件の確立

金ナノギャップを標準試料として、E-TEM観察条件(電子の加速電圧、電子線強度、電子線量、電子銃にモノクロメーターを装備したときの結像条件、電気測定と同時に観察時の試料移動)、電気測定条件(印加電圧、電流レンジの確認)および環境制御TEM用・ピエゾ駆動ナノギャップ電気特性測定試料ホルダーの機能の確認を行う。

さらに各種ナノギャップの観察・測定条件を確立する。

(3) 気体と相互作用するナノギャップ電極表面の原子ダイナミクスの解析

系統的な観察を行うことで、各種ナノギャップの電極表面、特に金電極表面における各種気体中での原子ダイナミクスを解明する。

4. 研究成果

本研究の成果を以下にまとめる。

(1) ナノギャップ電極の作製方法の確立

金のナノギャップの作製方法を最初に確立した。不活性で安定な金の表面においてもナノメートルスケールでは不純物が付着して、原子ダイナミクスに影響することがあり得る。そのためにE-TEM内において気体中で電子線照射を行うことで不純物を除去する方法を確立した。この方法で作製した金表面が清浄であることは原子的には金表面のE-TEM観察によって、また、電子的には金ナノギャップ間に流れるトンネル電流を測定することで確認した(図1)。すなわち、真空中($10^{-5}Pa$ 以下)で金ナノギャップ間を流れるトンネル電流を、ギャップ間隔を変化させて計測して金ナノギャップのトンネル障壁エネルギーを求めた。その結果、この障壁エネルギーは、従来から知られている清浄な金表面の仕事関数と実験精度の範囲内で一致した。このことは観察する現象の再現性を保証するための要件と考えられる。

また、対向する電極表面を同時に原子スケール観察するための結晶試料の方位合わせ技術の開発も行った。

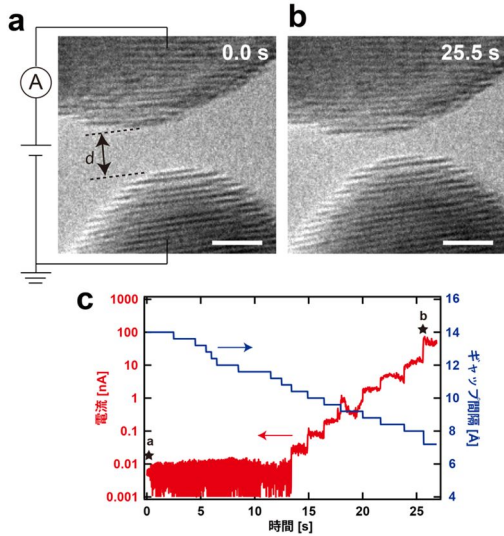


図1 金ナノギャップ電極のE-TEM像観察と電極間を流れるトンネル電流の同時観測。ギャップ間隔 d を(a)から(b)に示すように狭めると(c)に示すようにトンネル電流は増加する。白いスケールバーは2nmを表す。

(2) ナノギャップ電極のE-TEM観察条件の確立

作製法を確立した金ナノギャップ電極を標準試料として、ナノギャップの電気測定と同時に原子スケールE-TEM観察が可能な最適条件を探索して見出した。すなわち、印加電圧のレンジ、電流値、電子の加速電圧、電子線強度、電子線量、電子銃にモノクロメーターを装備したときの結像条件、試料の機械的安定性を保てるピエゾ駆動ナノギャップ電気特性測定試料ホルダーの最適な動作条件を決定した。

(3) 雰囲気下での金ナノギャップ電極の電気特性

電圧を印加して動作中の金ナノギャップ電極表面を H_2 、 N_2 、 O_2 および真空中での原子スケール観察と同時に電気測定を行った。気体の分圧は $10^{-5}Pa \sim 100Pa$ とした。

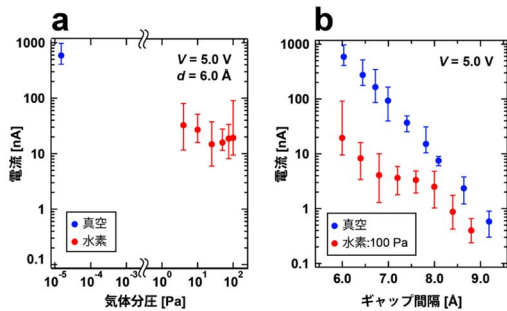


図2 水素中の金ナノギャップの電気特性。

その結果、ギャップ間を流れる電流値は、測定時の気体圧力においては、真空中に比べて 10^{-2} から 10^{-3} 程度小さいことがわかった。電流は気体分圧の増加とともに減少して、また電流はギャップ間隔の増加とともに指数関数的に減少する。以上はガス種(H_2 、 N_2 、 O_2)によらず一般に成り立っていた。一例として図2に水素中における分圧と電流、およびギャップ間隔と電流の関係をまとめた。

(4) 雰囲気下での金ナノギャップ電極の原子スケールE-TEM観察

各種雰囲気(H_2 、 N_2 、 O_2 および真空)中で金ナノギャップ電極表面の原子スケール観察に成功した。雰囲気によって表面における原子ダイナミクスは異なっていた。(図3)。電圧印加中は真空中において電極表面は最も安定であり、酸素中においては表面の原子が高い頻度で変位することが観察された。

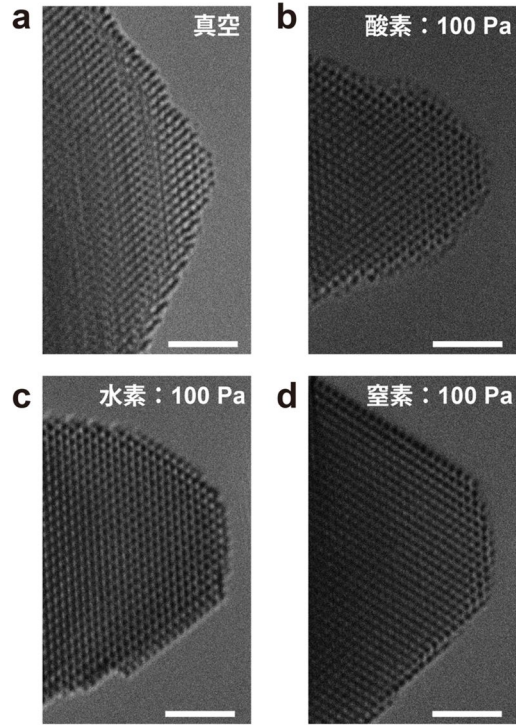


図3 各種雰囲気中の金ナノギャップ電極表面。(a) 真空、(b) 酸素、(c) 水素、(d) 窒素。白いスケールバーは2nmを表す。

さらに、全く予期されていなかった金表面における原子ダイナミクスを見いだした。この原子ダイナミクスと、その結果、生じる電極表面における特殊な構造変化は、雰囲気のみならずナノギャップの電気的特性と明らかな相関があった。

そこでこの新現象が誘起される条件を確定

するために、系統的なE-TEM観察・電気測定を行なった。すなわち、各雰囲気(酸素、窒素、水素および参照のための真空)において、気体圧力、電極間への印加電圧を系統的に変化させて、金ナノギャップ間に流れる電流と金ナノギャップ電極(正極および負極)表面の構造(形態、金原子の静的な配列、表面金原子の高速移動)を計測・観察して、新現象の出現条件を明らかにした。

この他に、小さなギャップ間隔で高電圧を印加すると気体中においては急激に金原子クラスターが負極側に移動するいわゆる電界蒸発がその場でE-TEM観察された。また、強い直流電場によって、原子が特定の方向に移動する現象、エレクトロマイグレーションを、文字通り、原子スケールで観察することもできた。

ナノギャップおよびナノポアを利用した気体のセンシングやDNAシーケンシングについて基礎研究から応用研究まで現在、進められている。ここでは、気体分子やDNAが、ナノメータスケールの間隔で配置された電極間に生じる強い電場下を移動する。本研究で見出した新現象、すなわち雰囲気下において気体との相互作用の結果として電極表面に誘起される原子ダイナミクスは、ナノギャップおよびナノポアにおける電子特性を解析するための基礎となることを期待している。

(5) E-TEM観察における電子線照射の効果

E-TEM観察中には、動作中のナノギャップ電極および気体に高エネルギー電子(80-300keV)が照射されることは避けられない。E-TEM観察結果における電子線照射の影響を以下の方法で検討した。

まず、E-TEM観察中において電子線の電流密度を系統的に変化させて金ナノギャップ電極間に流れる電流値に大きな変化が生じないことを確認した。次に、E-TEM観察を間歇的に行い(すなわち、ナノギャップ電極には電子線は間歇的に照射する)ナノギャップ電極間に流れる電流値の変化を測定した(図4)。その結果、真空中では、電子線照射の有無は、電流値に実験精度の範囲内で影響を与えないことがわかった。一方、気体中ではわずかに影響があることがわかった。このことは、電子線照射による気体分子のイオン化など幾つかの可能性があり検討した。さらにこの電流測定結果と合わせて、間歇的に記録したE-TEM像の時間変化を解析したが、電極表面の原子ダイナミクスには、電子線照射は直接寄与していないと結論した。

さらに、電極表面に誘起される特殊な構造変化についても、電気特性の測定で確認できた生成条件下で、電子線の間歇照射によってほぼ影響を受けず、誘起されることも確認できた。

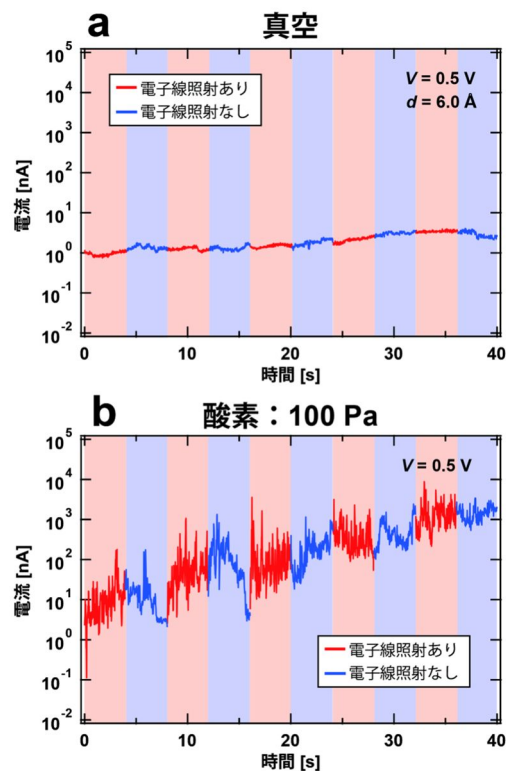


図4 金ナノギャップ電極への電子線の間歇照射と、電極を流れる電流値の関係。(a)真空中、(b)酸素中。

(6) さまざまな物質間のナノギャップのETEM観察と電気測定

金以外の純金属(Ag, Pd)を電極とする同種物質のナノギャップおよび金属AuおよびAgと酸化物TiO₂, CeO₂およびSiO₂を電極とする異種物質のナノギャップを作製してETEM観察および電気測定を行った。

(7) まとめ

本研究では、強い電場下で気体分子が電極表面と相互作用して誘起される現象の全貌を、電極間の電気特性の測定と同時にを行った原子スケールE-ETM観察によって明らかにした。

動作中の電極表面は、雰囲気によっては強い電場の影響で、安定ではなくさまざまな原子ダイナミクスが誘起される。電極表面を静的な構造と捉えるのではなく、原子ダイナミクスを前提にして、今後、ナノギャップやナノポアを利用するデバイスの動作原理の検証を行う必要があることを本研究は強く示唆している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 16 件)

- [1] Ryotaro Aso, Yohei Ogawa, Takehiro Tamaoka, Hideto Yoshida, Seiji Takeda, “ Visualizing Progressive Atomic Change in Metal Surface Structure Made by Ultrafast Electronic Interaction in Ambient Environment ”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 16028-16032. 査読有 DOI/10.1002/anie.201907679
- [2] Takehiro Tamaoka, Ryotaro Aso, Hideto Yoshida, Seiji Takeda, “ Reversible gas-solid reaction in an electronically-stimulated palladium nanogap ”, *Nanoscale* 11 (2019) 8715-8717. 査読有 DOI/10.1039/C9NR00806C
- [3] Seiji Takeda, Yasufumi Kuwauchi, and Hideto Yoshida, “ Environmental transmission electron microscopy for catalyst materials using a spherical aberration corrector ”, *Ultramicroscopy* 151 (2015)178-190. 査読有 DOI:10.1016/j.ultramic.2014.11.017
- [4] Hideto Yoshida, Hiroki Omote, and Seiji Takeda, “ Oxidation and Reduction Processes of Platinum Nanoparticles Observed at the Atomic Scale by Environmental Transmission Electron Microscopy ”, *Nanoscale* 6 (2014)13113-13118. 査読有 DOI:10.1039/C4NR04352A
- [5] Yusuke Masuda, Hideto Yoshida, Seiji Takeda, and Hideo Kohno “ In situ transmission electron microscopy of individual carbon nanotetrahedron/nanoribbon structures in Joule heating ”, *Applied Physics Letters* 105 (2014) 083107. 査読有 DOI:10.1063/1.4894003

[学会発表](計 33 件)

- [1] Seiji Takeda, Naoto Kamiuchi, Ryotaro Aso, Kentaro Soma, Hideto Yoshida, “ In Situ Environmental TEM study of Materials Processes at the Atomic Scale Using a Cs Corrector ”, *MRS Spring meeting 2016*, USA, March 30, 2016. (招待講演)
- [2] Hideto Yoshida, Yasufumi Kuwauchi, Hiroki Omote, Seiji Takeda, “ Environmental TEM Study of Gold and Platinum Nanoparticulate Catalysts ”, *AVS 62nd International Symposium & Exhibition (AVS 62)*, USA, October 20,

2015. (招待講演)

- [3] Seiji Takeda, Hideto Yoshida, Kentaro Soma, “ Toward quantitative in situ TEM of materials and devices in gases and liquids at the atomic scale ”, *Microscopy & Microanalysis 2015 Meeting (M&M2015)*, USA, August 4, 2015. (招待講演)
- [4] Seiji Takeda, “ Environmental TEM for catalyst materials using a spherical aberration corrector ”, *PICO 2015*, The Netherlands, April 22, 2015. (招待講演)
- [5] Seiji Takeda, Hideto Yoshida, Yasufumi Kuwauchi, “ Catalytically active atomic-structures in metal nanoparticulate catalysts studied by quantitative environmental TEM ”, *248th ACS National Meeting & Exposition*, San Francisco, USA, August 14, 2014. (招待講演)
- [6] Seiji Takeda, “ Atomic-resolution environmental transmission electron microscopy for quantitative in-situ microscopy in catalyst chemistry ”, *22nd International Congress on X-ray Optics and Microanalysis (ICXOM22)*, Germany, September 5, 2013. (基調講演)

[その他]

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/nnf/achievement.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

竹田 精治 (TAKEDA SEIJI)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号：70163409

(2)研究分担者

河野 日出夫 (KOHNO HIDEO)
高知工科大学・工学部・教授
研究者番号：00273574

(3)連携研究者

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

(平成 26 年度 - 平成 27 年度)

神内 直人 (KAMIUCHI NAOTO)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：00626012

(平成 26 年度 - 平成 27 年度)

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

(平成 26 年度 - 平成 27 年度)