

# 研 究 報 告 書

## 「ナノコヒーレント界面の構造計測と機能設計」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：柴田 直哉

### 1. 研究のねらい

本研究は、ナノサイズの金属クラスターと結晶表面との超微細界面構造を原子レベルで直接観察し、その構造と機能発現メカニズムを解明することを目的としている。ナノクラスターと結晶表面とのナノヘテロ界面は、触媒活性や量子デバイスの機能発現において決定的な役割を担うと考えられているが、その界面原子構造を直接観察することは非常に困難であった。本研究では、サブÅ分解能を有する収差補正走査透過型電子顕微鏡法 (Aberration-corrected STEM) をベースとした手法を用いて、ナノヘテロ界面の原子構造直接観察及び電子状態解析に挑戦する。特に本研究がターゲットとするのは、クラスターサイズが数ナノメートル以下となり、結晶表面の影響を強く受ける領域である。本研究では、結晶表面の影響を強く受け、特異なコヒーレント(整合)構造を形成すると考えられるナノクラスター/結晶界面の原子・電子構造を解明し、その触媒機能やデバイス特性との相関性を解明することを目的としている。さらに、ナノヘテロ界面を高度に活用した新しい材料・デバイス開発指針の構築を目指す。本研究ではモデル試料として酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )(110)単結晶表面に金微粒子を蒸着し、高角度散乱暗視野(HAADF)STEMを用いて、金微粒子の構造を原子レベルで直接観察することにより、界面構造形成に関する新たな知見を得ることを目的とした。また、STEM法を用いた新たな界面構造観察の可能性を拓く新手法の開発も行った。

### 2. 研究成果

以下に本研究で得られた主要な結果について報告する。

#### a. 金微粒子/ $\text{TiO}_2$ ナノ界面の原子構造解析

図1に、 $\text{TiO}_2$ (110)表面上に担持した金微粒子のHAADF STEM観察結果の一例を示す。 $\text{TiO}_2$ 表面上の金微粒子は、HAADF STEMの原子番号に依存した強いコントラストにより、その原子構造を明瞭に観察できることが分かった。この結果は、金微粒子と $\text{TiO}_2$ の原子構造を同時に計測できることを示しており、金微粒子と基板酸化物との相対的な結晶方位を同定することを可能にする。さらに $\text{TiO}_2$ 表面上には金の単原子も存在しており、その表面吸着位置は特定の原子カラム上に存在することが分かった。

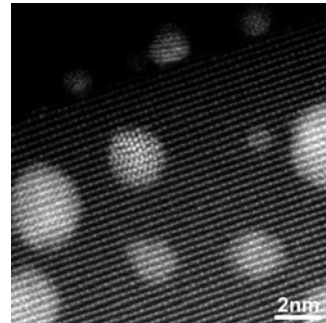


図1  $\text{TiO}_2$ (110)上金微粒子のHAADF STEM像

図2(a)に、3nm以下の金微粒子に特徴的な構造の一例を示す。この金構造は $\text{TiO}_2$ 表面の構造に引きずられエピタキシャル的な構造を有することがわかった。つまり、この金微粒子と $\text{TiO}_2$ の異相界面はコヒーレント(整合)的な界面構造を形成し、バルクの金構造とは異なる構造を有すると考えられる。このような界面構造の金サイズ依存性を理論的に検証するため、第一原理計算により $\text{Au}/\text{TiO}_2$ (110)の安定界面構造を計算した。その結果を図2(b)に示す。この場合、初期構造として $\text{TiO}_2$ (110)上にバルクの格子定数を有する金を2原子レイヤー堆積させたモデルを用いた。その構

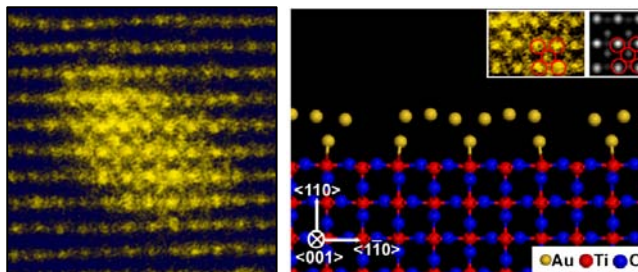


図2: (a) $\text{TiO}_2$ 表面上に形成した金エピタキシャル構造のHAADF STEM像。(b)理論計算より予測された $\text{TiO}_2$ 表面上の安定金構造(金2原子レイヤーの場合)。

造最適化計算の結果、実験と同様に理論計算においてもAu原子はTiO<sub>2</sub>表面の特定のサイトに強く吸着することにより、エピタキシャル的な構造に再構成することが示された。この構造をもとにHAADF STEM像シミュレーションを行った結果、図中に示すように実験像と良い一致を示した。つまり、Au/TiO<sub>2</sub>(110)の安定界面構造はAuのサイズに依存してナノレベルで大きく変化することが明らかとなった。このようなナノ界面の構造変化は金の触媒機能を理解する上で重要な構造的知見であると考えられる。

### b. 材料内部界面の3次元原子構造解析

材料の特性を原子スケールから理解し制御するためには材料内部の「埋まった」界面の原子レベルの構造を3次元的に決定することが重要である。一般に、透過型電子顕微鏡法では3次元構造を2次元投影観察するため、原子レベルの3次元な界面構造解析は非常に困難であると言わざるを得ない。そこで本研究領域ではSTEM法を高度に応用することにより、アルミナ界面に添加されたドーパント原子(Y)1個1個を直接観察する手法の開発を行った。その結果、電子線チャンネルングの弱い結晶方位から観察することによって、アルミナ界面直上のY原子1個1個の直接観察に成功した(図3)。この結果は、粒界上のY原子1個1個が2次元的に規則化している様子を世界で初めてとらえることに成功している。また規則位置からずれた局所的に不規則なサイトに入るY原子の検出にも成功した。このような局所不規則化は界面の特性を理解する上で極めて重要であるが、従来の投影観察では捉える事が極めて難しかった。本結果は、STEMを用いることにより材料内部の構造を原子レベルで3次元観察する道を開くとともに、材料界面研究に新たな展開をもたらす可能性がある。

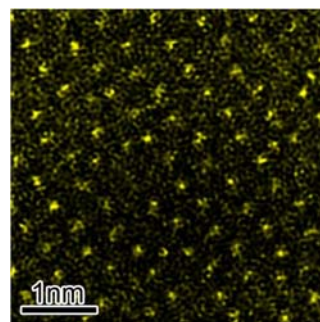


図3 アルミナ界面上のY原子のSTEM3次元観察。

### c. STEMによる軽元素原子直接観察手法の開拓

通常、原子分解能STEMでは高角度環状暗視野検出器(HAADF)を用いて観察する。この場合、像コントラストは原子番号の約2乗に比例するため、重元素原子の直接観察には優れているが、軽元素原子の直接観察には不向きとされてきた。しかし、金属クラスター/酸化物界面などの実用材料界面においては軽元素原子の局所的な構造を理解することは極めて重要であり、このような従来のSTEM法の限界を打破するイメージング手法の開発が待望されていた。そこで、本研究領域では検出器のジオメトリを最適化することで、軽元素原子の直接観察を可能にする新イメージング法の開拓を行った。その結果、環状検出器を低角散乱の明視野領域に導入し像を得ることにより(環状明視野STEM法、もしくはABF-STEM法)、軽元素原子の構造をSTEMで高感度に観察できることが分かった(図4)。詳細な理論解析の結果、この手法は試料厚さ、デフォーカス量などへの像コントラスト影響が少なく、HAADFと同等に原子直視が可能であることが分かった。今後この手法は局所界面における軽元素構造を直接観察する上で極めて有力な手法になると考えられる。現在、酸化物界面の軽元素構造観察に挑戦しており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>粒界等で界面酸素構造の直接観察に成功している。

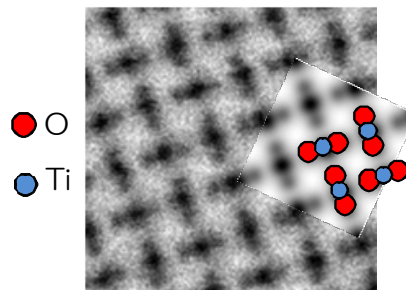


図4: 環状明視野STEM法によるチタニア結晶中の酸素原子の可視化

## 3. 今後の展開

本研究では、モデル金属微粒子/酸化物担体触媒界面の作製とSTEMによる原子レベルの構造解析の手法を確立し、金ナノ触媒界面の極めてユニークな界面構造形成を発見することに成功した。今後は、このような手法を他のシステム(Pt系触媒等)にも展開し、ナノ触媒界面構造をさらに横断的に理解していくとともに、このような界面の発現する機能を直接評価

するための TEM その場機能評価手法の開発や更なる高度界面構造解析を可能にする新 STEM 法の開拓にも挑戦していきたい。また、本研究で得られた知見を基に、ナノ触媒界面を高度に制御するプロセス手法の開発や新規ナノ触媒の創出にも展開していきたい。

#### 4. 自己評価

本研究では、サブÅ分解能を有する収差補正STEM法を積極的に用いることにより、これまで原子レベルの理解が極めて困難であった金属微粒子/酸化物担体ナノ界面の原子構造を明らかにし、界面相互作用の本質に迫ることを目指して研究を開始した。その結果、研究期間内に金触媒界面で起こる極めてユニークな原子構造変化を発見することができた。この知見は触媒機能の発現メカニズムを解明する上でも、新機能触媒開発の上でも重要な構造情報になると考えられる。また、TiO<sub>2</sub>表面再構成構造の直接決定や、軽元素の直接観察を可能にする新規STEM法の開発など、STEM法とナノ界面を基軸として触媒界面分野以外にも大きなインパクトを示せたのではないかと考えている。しかし、ナノ界面機能を直接計測するTEMその場計測手法の開発と応用に関しては未だ途上にあり、今後も引き続き研究開発を行っていききたい。本研究を通じてますますナノ界面の奥深さ、面白さを垣間見ることができ、今後ともナノ計測とナノ界面を高度に融合した材料研究を行っていく所存である。

#### 5. 研究総括の見解

最新鋭の電子顕微鏡の凄さを十分に見せつける研究を進めることに成功した。酸化物結晶表面に担持された金微粒子では、数nm径の金原子と担体結晶双方の格子を直接観測して、金微粒子が担体結晶からエピタキシャル成長し、本来の格子定数とは異なる構造をとること、かつ、その構造が微粒子のサイズにより異なることを見出すなど、電子顕微鏡でなければ成し得ない成果を上げてきた。電子顕微鏡装置の素晴らしさもさることながら、研究者の着想の巧みさを感じさせる一連の研究成果が出たことは、大いに評価できる。

#### 6. 主要な研究成果リスト

##### (1)論文(原著論文)発表

1.	N. Shibata, S.D. Findlay, S. Azuma, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Atomic-scale imaging of individual dopant atoms in a buried interface," <i>Nature Materials</i> , <b>8</b> , 654-658 (2009).
2.	N. Shibata, A.Goto, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Interface structures of gold nanoparticles on TiO <sub>2</sub> (110)," <i>Phys. Rev. Lett.</i> , <b>102</b> , 136015 (2009).
3.	S.D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo and Y. Ikuhara, "Robust atomic resolution imaging of light elements using scanning transmission electron microscopy," <i>Appl. Phys. Lett.</i> , <b>95</b> , 191913 (2009).
4.	S.D. Findlay, N. Shibata and Y. Ikuhara, "What atomic resolution annular dark field imaging can tell us about gold nanoparticles on TiO <sub>2</sub> (110)," <i>Ultramicroscopy</i> , <b>109</b> , 1435-1446 (2009).
5.	N. Shibata, A.Goto, S.-Y. Choi, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Direct imaging of reconstructed atoms on TiO <sub>2</sub> (110) surfaces," <i>Science</i> <b>322</b> , 570-573 (2008).

##### (2)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

##### 主な招待講演

1. N. Shibata, S.D. Findlay, A. Goto, T. Mizoguchi, K. Matsunaga, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Atomic-scale imaging of surfaces and interfaces in TiO<sub>2</sub> based materials using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy," 7th International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-VII) Echigo-Yuzawa, Japan, 2010.1.14.



2. N. Shibata, S.D. Findlay, T. Mizoguchi, A. Goto, S. Azuma, K. Matsunaga, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Atomic-scale imaging of surfaces and interfaces by aberration-corrected STEM," FEMMS 2009, Huis Ten Bosch (Sasebo), September 28 2009.
3. 柴田直哉、幾原雄一「収差補正 STEM による結晶界面の原子構造解析」日本顕微鏡学会 第 64 回学術講演会, 京都 2008.5.22.

#### 受賞

1. 柴田直哉 日本顕微鏡学会第 10 回奨励賞 2009. 5. 28
2. 柴田直哉 第 30 回本多記念研究奨励賞 2009. 5. 8.

#### 解説

1. 柴田直哉、幾原雄一「TiO<sub>2</sub>表面構造及びAu/TiO<sub>2</sub>ナノ界面の原子構造観察」セラミックデータブック, vol 37.(2009) 134-137.
2. 柴田直哉、幾原雄一「走査透過型電子顕微鏡 ー材料界面・表面評価の新展開」セラミックス, (2009)44[9]673-678.