STEM による材料界面の原子レベル観察

柴田 直哉^{1,2}・幾原 雄一^{1,3}

¹東京大学大学院工学系研究科総合研究機構 ☎ 113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16
²科学技術振興機構さきがけ研究員 ☎ 332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8
³ファインセラミックスセンター・ナノ構造研究所 ☎ 456-8587 愛知県名古屋市中熱田区六野 2-4-1

(2013 年 2 月 10 日受付; 2013 年 3 月 14 日掲載決定)

Atomic-Scale Interface Characterization by STEM

Naoya SHIBATA^{1,2} and Yuichi IKUHARA^{1,3}

¹Institute of Engineering Innovation, The University of Tokyo, 2-11-16 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656
²Japan Science and Technology Agency, PRESTO, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012
³Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1 Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya, Aichi 456-8587

(Received February 10, 2013 ; Accepted March 14, 2013)

Aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM) is becoming a very powerful tool to directly characterize defect structures in materials and devices at atomic dimensions. Here, we review our recent researches on material interface characterization using STEM. First example is that the direct imaging of individual dopant atoms within a buried alumina interface. The second example is the atomic-scale characterization of Au nanoislands on TiO₂ substrates. The ability to directly probe individual atoms within buried interfaces at very high-resolution will significantly assist our understanding of interface structures and related properties in many advanced materials and devices.

KEYWORDS : STEM, interface, dopant, surface

1. は じ め に

走査型透過電子顕微鏡法 (STEM) は、①高空間分解能、②優れた原子直視性、③構成元素の原子番号 (Z) を反映した像コントラスト、④他の分析手法との高い適合性、などの優れた特徴を有し、結晶構造が局所的に乱れた格子不整合領域の解析にきわめて有利である。中でも、高角散乱された電子のみを用いて結像する高角度環状暗視野 (HAADF) 法は、粒界・界面の異種原子位置を単原子カラムレベルで検出することを可能にし、材料の界面機能、ドーパント効果の本質的解明に向けた研究分野に大きく貢献している。

近年の収差補正技術に代表される電子光学系の発展は、STEM 法のポテンシャルをさらに押し広げ、界面構造解析に新たな展開をもたらしている。本稿では、

STEM 法のさらなる可能性を開く応用研究例として、埋もれた界面中の不純物原子 1 個の可視化技術¹⁾および金微粒子/TiO₂ 界面原子構造解析²⁾を紹介する。特に、通常の断面 STEM 観察とは異なる平面 STEM 観察において、有益な情報が得られる可能性を提案する。

2. 埋もれた界面に偏析した原子 1 個 1 個の直接観察

材料内部に存在する微細界面構造は、材料特性を決定付ける重要な構造的因子である。近年、このような材料界面を原子レベルで積極的に利用した新材料・デバイス開発が進展している。界面を原子レベルで制御する手法の一つに異種元素をドーピングする界面ドーピングがある^{3)~7)}。界面ドーピングは基材にはない機能を局所的に付加することができるため、積層膜の界面や多結晶体の粒界など様々な界面に応用可能なコンセプトであり、今後材料を制御する上での重要な指針になると考えられ

る。しかし、界面上のドーパント原子がどのような構造を形成するのか、あるいはそもそもどのようなドーパント原子が界面に入りうるのかに関する明確な指針は存在せず、実験的にも材料内部に埋まった界面上のドーパント原子構造を3次的に決定することはきわめて困難である。そこで、本節では収差補正 STEM を用いることにより、材料界面原子 1 個 1 個を直接観察する手法について紹介する^{1), 8)}。本手法は界面垂直方向から電子線を入射する平面 (plan-view) 観察により、界面上に存在するドーパント原子 1 個 1 個を可視化する手法である。以下にその詳細を順を追って示す。

2.1 アルミナモデル粒界の作製

本研究ではアルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 粒界をモデル界面として研究を行った。 Al_2O_3 セラミックスは代表的な構造用セラミックスであり、微量の希土類元素をドーブすることにより高温クリープ強度を著しく向上できることが知られている。これらの希土類元素は結晶粒界に偏析し、界面の構造および電子状態を劇的に変化させることにより、界面強度を向上させると考えられている⁶⁾。本研究では、二つの制御された単結晶を高温接合することにより人工的に粒界を作製した。ドーパント元素として Y を選択し、高温接合前にアセテート溶液として接合面に塗布することで粒界に添加した。今回作製した結晶粒界の結晶方位関係を Fig. 1 に示す。対応格子理論からこの粒界は $\Sigma 13$ の方位関係にある。また粒界面は $\{10\bar{1}4\}$ であり、粒界面に対して垂直な方向は $\langle 50\bar{5}4 \rangle$ である。また粒界面と平行な二つの直行する方向として、 $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ および $\langle \bar{2}021 \rangle$ が存在する。この粒界を HAADF STEM により互いに直交する $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ および $\langle \bar{2}021 \rangle$ 方向から断面観察した結果を Fig. 2 に示す¹⁾。結晶内部の明るいコントラストは Al を含む原子カラムに対応しており、粒界には

さらに強いコントラストで Y 原子列が直接観察されている。これらの観察から明らかなように、添加した Y 原子は粒界コア領域の原子面 1 層中に局在している。しかしながら、断面観察では界面上での Y 原子を 2 次元投影像として観察するため、真の原子構造を解明することはきわめて困難である。

2.2 平面 STEM 観察による界面ドーパント原子可視化の理論解析

界面上のドーパント原子 1 個 1 個の構造を明らかにするためには、界面と垂直な方向からの平面 STEM 観察を組み合わせることが有効であると考えられる。しかし、上下のアルミナ結晶に埋まったわずかに 1 原子層内の Y 原子からの信号を検出するためには、①結晶内部での電子線の広がり、②厚い上下の結晶から Y 原子 1 個を見分ける像感度、③実際の試料作製、などの大きなハードルが存在すると考えられる。そこで以下に計算機シミュレーションを用いることにより、平面 STEM 観察の可能性を検討した。

まず、埋まった界面上のドーパント原子を原子レベルで平面 STEM 観察するためには、結晶内部に入射した電子プローブの広がりを抑え、原子分解能を保つことが必須である。Fig. 3 に電子プローブの空間的な広がりを計算機シミュレーションにより理論予測した結果を示す。(a) は電子プローブを真空中でフォーカスした場合、(b) は同一条件で $\Sigma 13$ 粒界の粒界面直上にフォーカスした場合のプローブの強度プロファイルを示す。なお、プローブの収束半角は 27.4 mrad、検出器角度範囲は 81~228 mrad、入射方位は粒界面と垂直な $\langle 50\bar{5}4 \rangle$ 、 $\Sigma 13$ 粒界のモデルは過去に第一原理計算により求められた O 終端の安定原子構造を用いた⁹⁾。Fig. 3 (a) (b) を比較すると、プローブの強度プロファイルは真空中に

Fig. 1. (color online). Schematic illustration of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bicrystal fabricated in this study.

Fig. 2. HAADF STEM images of the Y doped grain boundary observed from two orthogonal directions parallel to the interface plane. $\langle \bar{2}021 \rangle$ projection and $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ projection.

フォーカスした場合と結晶内部にフォーカスした場合とほぼ同等であることがわかった。つまり、この結晶方向からの観察では埋もれた界面に電子線を絞り込んだ場合でも十分に原子分解能を実現できることがわかった。

次に界面上に存在する 1 個の Y 原子からの信号を上下の厚い結晶のバックグラウンドに対して検出可能かどうか検討するために、厚さの異なる三種類の試料に対して、先程の $\Sigma 13$ 粒界構造中の 1 個の Al 原子を Y 原子で置き換えた構造を用いて HAADF STEM 像シミュレーションを行った。

Fig. 3. (color online). Simulated intensity profiles of the focused electron beam in (a) complete vacuum and (b) focused on the interface plane between the top and bottom Al_2O_3 crystals, projected along the $\langle 1210 \rangle$ direction.

Fig. 4. Simulated HAADF STEM images of the Y doped $\Sigma 13$ grain boundary observed from the $\langle 50\bar{5}4 \rangle$ direction. (a) Probe is focused on the sample surface. (b) Probe is focused at the interface.

その結果を **Fig. 4** に示す。(a) は試料の入射表面にプローブをフォーカスした場合、(b) は界面直上にフォーカスした場合の計算結果である。HAADF STEM 像中の横方向のストライプコントラストは上下のアルミナ結晶中の Al 原子に起因するバックグラウンドである。(a) に示すように、試料表面に電子プローブをフォーカスした場合、試料が薄い場合にはわずかに Y の信号がバックグラウンドに対して判別できるが、試料が厚い場合にはバックグラウンドにマスクされ、Y の信号は検出できないことがわかる。一方、(b) に示すように、界面直上に電子プローブをフォーカスできれば、界面上の Y 原子を上下結晶のバックグラウンドに対して明瞭に観察できることがわかった。また、これは試料が非常に厚い場合でも成り立つことがわかる。以上の結果は、粒界面と垂直方向である $\langle 50\bar{5}4 \rangle$ から電子線を入射し界面直上にプローブをフォーカスできれば、原理的に界面直上の単一 Y 原子を直接観察できることを示唆している。

2.3 アルミナ粒界上 Y 単原子の平面 STEM 観察

上述の理論計算結果は、界面上 Y 原子の直接観察の可能性を示唆しているが、現実にはこのような観察に適した平面 TEM 試料の作製が不可欠である。本研究では、イオン研磨法を工夫することによって平面 TEM 試料の作製に成功した。この試料を用いて HAADF STEM により原子レベルで粒界観察した結果を **Fig. 5** に示す。像中のストライプ状コントラストはシミュレーションでも予測された上下結晶中の Al 原子に起因するコントラストである。このバックグラウンドに加えて、ストライプ状コントラスト中に明るい輝点が観察された。これが界面上に存在する Y 原子 1 個 1 個に対応したコントラストであると考えられる。より詳細にこの像コントラスト

Fig. 5. Typical bright-field TEM image of the Y doped $\Sigma 13$ grain boundary observed from the $\langle 50\bar{5}4 \rangle$ direction perpendicular to the interface plane.

Fig. 6. (color online). Filtered plan-view HAADF STEM image highlighting the two-dimensional positioning of the interface Y atoms.

トを解析するために、ストライプ状コントラストをFFTフィルタリングにより取り除いた結果をFig. 6に示す。平面STEM像と二つの垂直方向からの断面STEM像を同時に示すが、輝点の位置は断面STEM像でY原子が観察された位置と良く一致している。また、平面STEM観察により、Y原子は界面上で2次元的な規則配列構造を形成することが明らかとなった。これは整合性の高い Σ 13粒界の規則的な構造ユニットを反映していると考えられる。しかし、矢印に示すように局所的には規則位置からずれたY原子も存在しており、界面上でドーパントは単に規則配列するだけではなく、局所的に乱れた配置も取りうるということが初めて明らかとなった。このような局所的な原子構造の乱れを断面STEM観察で捉えることはきわめて難しく、本手法によりこれまで不可能だったより詳細な界面原子構造の同定が可能になるものと期待できる。

3. 金ナノ粒子/ TiO_2 界面の原子構造解析

酸化物に担持された貴金属ナノ粒子は様々な化学反応に良好な触媒活性を示す。中でも金微粒子の活性は、ナノ粒子のサイズと担体の種類に大きく依存しており^{10~14)}、金ナノ粒子と酸化物担体のナノ界面が触媒活性発現の重要な要素であると考えられる。このようなナノ界面の重要性を背景に、これまで金ナノ粒子と酸化物の界面形成に関する多くの研究報告がなされているが、この界面の原子構造を詳細に評価することは極めて難し

Fig. 7. (color online). (a) HAADF STEM image and (b) corresponding TiO_2 atomic structure observed from $\langle 110 \rangle$ direction.

く、界面形成メカニズムに関して未だ本質的な理解が得られていないのが現状である。そこで本節では、収差補正STEM法の優れた原子直視性および像コントラスト特性を最大限利用することにより、酸化物上に担持した金ナノ粒子の界面原子構造を直接評価することを目的とした。

3.1 金ナノ粒子/ TiO_2 界面の作製と平面STEM観察

本研究では、金ナノ粒子/酸化物界面のモデル試料として、金ナノ粒子/ TiO_2 界面を作製した。 TiO_2 は金ナノ粒子の触媒活性を大きく向上させる担持材として知られている酸化物である。まず、市販の TiO_2 (110)単結晶基板(ルチル構造)をイオン研磨法によりTEM試料に加工した。さらにこのTEM試料を大気中で熱処理することにより、イオン研磨による表面ダメージ層を除去し、原子レベルで平坦な(110)安定表面を形成した。このTEM試料上に、真空蒸着法により金ナノ粒子を蒸着し、金ナノ粒子/ TiO_2 (110)モデル界面を直接形成した。このような試料に対して TiO_2 の $\langle 110 \rangle$ 方向から平面STEM観察を行った。Fig. 7 (a)に、ルチル型の TiO_2 結晶を $\langle 110 \rangle$ 方向から観察したHAADF STEM像を示す。(b)にはルチル型 TiO_2 結晶を $\langle 110 \rangle$ 方向から見た際の原子構造モデルを示す。像中にはコントラストの異なる2種類の輝点が水平方向に周期配列されているが、これらはいずれもTi原子を含む原子カラムに対応している。像中にSTEM像シミュレーション結果を示すが、より明るい原子カラムがTi-Oからなる原子カラム(Ti-Oカラム)、弱いコントラストがTiだけからなる原子カラム(Ti-onlyカラム)に対応することがわかった。このように像コントラストから原子カラム種を区別できることは、金原子が結晶表面上でどの原子カラム上に吸着しやすいのかを判断する上で、有益な情報になると考えられる。Fig. 8に TiO_2 (110)表面上に担持した金ナノ粒子のHAADF STEM観察結果の一例を示す。 TiO_2 表面上の金ナノ粒子は、原子番号に依存した強いコントラストによ

Fig. 8. A typical HAADF STEM image of Au nanoparticles deposited on TiO_2 (110) surface.

Fig. 9. (color online). Au size dependence on the interface structures between Au nanoparticles and TiO_2 (110) surface. (a)-(d) HAADF STEM images of Au nanoparticles arranged in order of projected particle size. (e) Magnified image of the epitaxial Au structure shown in (a). (f) A histogram of the formation of coherent or incoherent interfaces.

り、その位置および形状を明瞭に観察できることがわかった。また、より高倍で観察すれば、金内部の原子構造までも直接観察することが可能である。この結果は、平面 STEM 観察により、金ナノ粒子と TiO_2 の原子構造を同時に観察できることを示しており、金ナノ粒子と担体との相対的な結晶方位を同定することを可能にする。

Fig. 9 に、典型的な金ナノ粒子の平面 STEM 観察結果を示す¹⁾。サイズ変化に伴う金の変化を調べるため、HAADF STEM 像を詳細に解析した結果、ユニークな特

Fig. 10. (color online). Stable interface structures predicted by DFT calculations. (a) Two-atomic layer and (b) nine-atomic layer Au on reduced TiO_2 (110) surface. (c) The total electron density profiles projected onto atomic layers across the Au- TiO_2 interfaces.

徴があることが明らかとなった。金のサイズが 2 nm 以下の場合 ((a) および (b)), 金構造は 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形成することがわかった。つまり、この金微粒子と 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ていると考えられる。(e) に (a) の拡大像を示すが、このエピタキシャル構造の特徴は、金の 1 レイヤー目が Ti-O カラム上に存在し、2 レイヤー目が矢印で示すように、O カラム上に存在する点にある。すなわち金のエピタキシャル構造は、金原子が TiO_2 表面上の特定サイトと強い相互作用を示すことに起因するものと考えられる。一方、金ナノ粒子のサイズが 3 nm 以上になると、(c)-(d) に示すように、金ナノ粒子と TiO_2 には明確な優先方位関係は存在せず、その異相界面はインコヒーレント (非整合) 的な界面構造を形成していることがわかった。この場合、金と TiO_2 の格子ミスフィットは界面上で緩和されるため、金の原子構造はバルクの構造に近い構造をとることが予想される。(f) にコヒーレントな界面とインコヒーレントな界面の形成頻度を金ナノ粒子のサイズに対してプロットしたヒストグラムを示す。この図から明らかなように、金ナノ粒子と TiO_2 (110) の界面構造は 2~3 nm のサイズを境に大きく変化することがわかつ

た。言い換えれば、金ナノ粒子の原子構造は2~3 nmのサイズを境に界面構造変化と連動して大きく変化していると考えられる。

3.2 金ナノ粒子/TiO₂ ナノ界面の理論解析

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、第一原理計算を用いて金/TiO₂(110)界面の安定構造を理論予測した。その結果を Fig. 10 (a) (b) に示す。この場合、金ナノ粒子のサイズ変化を考慮するため、初期構造として TiO₂(110) 上にバルクの格子定数を有する金を (a) 2 原子レイヤー堆積させたモデルと (b) 9 レイヤー堆積させたモデルを用いた。その初期構造を第一原理計算により構造最適化した結果、2 レイヤーのモデルでは実験と同様に金原子は TiO₂ 表面の特定のサイトに強く吸着することで、エピタキシャル的な構造に変化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、実験像と良い一致を示した。一方、9 レイヤーを堆積させたモデルの場合、界面近傍の原子は多少緩和するものの、厚い金レイヤーの拘束により大幅な構造緩和が許されず、全体としては初期構造と大きく変化しないインコヒーレント的な界面構造を保つことがわかった。つまり、理論的にも金/TiO₂(110) 界面構造は金のサイズに大きく依存することが示された。次に金の電子構造変化を調べるため、界面を横切る全電子密度をプロットした図を Fig. 10 (c) に示す。9 レイヤーの金の場合、界面近傍で若干の変化はあるもののすぐにバルクの金の電子密度と同じになるのに対して、2 レイヤーの金の場合、電子密度がバルクの金から大きく変化していることがわかる。この要因として、エピタキシャルな構造形成による原子構造変化と TiO₂ 側からの電荷輸送の両方の影響が考えられる。本結果は、ナノサイズの金が TiO₂ に担持されることによりその原子・電子構造を大きく変化させ、通常のバルクの金とはまったく異なる性質を帯びる可能性を示唆している。

4. ま と め

収差補正技術の進展により、STEM 法は嘗てない分解能と感度を獲得し、物質・材料研究から有機・生物系まで、幅広くその応用範囲を拡大し続けている。STEM 法の特徴である原子直視能力は様々な分野の研究に大きく貢献しているが、STEM 法が3次元構造の2次元投影観察である制約は未だ解決すべき課題として残っている。最近では、STEM による3次元観察法の開発に関する研究が盛んに行われているが、本研究で紹介した平面観察

は、現状でも材料界面原子構造の3次元情報を抽出できることを示唆している。このように、STEM 法の特徴と限界を良く理解した上で使いこなすことが、STEM のポテンシャルを最大限引き出す上で重要であると考えられる。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、Monash 大学の S.D. Findlay 博士、名古屋大学の松永克志博士、山本剛久博士、東京大学の溝口照康博士のご協力を頂きました。また本研究の一部は、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業個人型研究さがき、日本学術振興会科学研究費補助金若手研究 A の支援により行われました。

文 献

- 1) N. Shibata, S.D. Findlay, S. Azuma, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara : *Nature Materials* **8**, 654 (2009).
- 2) N. Shibata, A. Goto, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara : *Phys. Rev. Lett.* **102**, 136015 (2009).
- 3) G. Hammerl, A. Schmehl, R.R. Schulz, B. Goetz, H. Bielefeldt, C.W. Schneider, H. Hilgenkamp and J. Mannhart : *Nature* **407**, 162 (2000).
- 4) L. Sorba, B. Bratina, G. Ceccone, A. Antonini, J.F. Walker, M. Micovic and A. Franciosi : *Phys. Rev. B* **43**, 2450 (1991).
- 5) N. Shibata, S.J. Pennycook, T.R. Gosnell, G.S. Painter, W.A. Shelton and P.F. Becher : *Nature* **428**, 730 (2004).
- 6) J.P. Buban, K. Matsunaga, J. Chen, N. Shibata, W.Y. Ching, T. Yamamoto and Y. Ikuhara : *Science* **311**, 212 (2006).
- 7) Y. Sato, J.P. Buban, T. Mizoguchi, N. Shibata, T. Yamamoto and Y. Ikuhara : *Phys. Rev. Lett.* **97**, 106802 (2006).
- 8) S.D. Findlay, N. Shibata, S. Azuma and Y. Ikuhara : *J. Electron Microscopy* **59** (Supplement), S29 (2010).
- 9) K. Nakamura, T. Mizoguchi, N. Shibata, K. Matsunaga, T. Yamamoto and Y. Ikuhara : *Phys. Rev. B* **75**, 184109 (2007).
- 10) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima : *J. Catal.* **115**, 301 (1989).
- 11) M. Valden, X. Lai and D.W. Goodman : *Science* **281**, 1647 (1998).
- 12) T. Hayashi, K. Tanaka and M. Haruta : *J. Catal.* **178**, 566 (1998).
- 13) F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva and T. Tabakova : *J. Catal.* **188**, 176 (1999).
- 14) M. Haruta : *Catal. Today* **36**, 153 (1997).