

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25106002

研究課題名(和文) ナノ構造解析のフロンティア開拓

研究課題名(英文) Frontier of nanometer scale structure analyses

研究代表者

松永 克志 (Matsunaga, Katsuyuki)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20334310

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 115,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、第一原理計算に基づく理論計算技術および走査型プローブ顕微鏡を用いた物性計測・原子操作技術によるナノ構造情報獲得手法の開発を行い、酸化チタン表面の吸着原子やクラスターなどの持つナノ構造情報を定量的に抽出した。また、表面ナノ構造評価を効率的に行うため、パルスレーザー堆積法と原子間力顕微鏡の複合装置(PLD/AFM)を開発した。さらに、触媒材料だけに留まらず、機能性セラミックス界面や固体イオニクス材料についても、領域内で連携体制をとり、新規材料創製に資するようなナノ構造情報の系統的な抽出を行った。

研究成果の概要(英文)：We investigated electronic and atomic structures of materials interfaces by using first principles calculations and scanning probe microscopes. As a typical example, we revealed detailed electronic and atomic structures of noble metal atoms and clusters on TiO<sub>2</sub> surfaces. We also developed an atomic force microscope implementing a pulsed laser deposition technique, which made nanometer scale analyses on metal oxide surfaces efficiently. Moreover, we extended our studies to functional ceramics interfaces and solid state ionics materials.

研究分野：計算材料学

キーワード：異種材料界面 第一原理計算 走査プローブ顕微鏡 表面構造 点欠陥

### 1. 研究開始当初の背景

環境やエネルギー分野で期待される先進材料の優れた特性は、多くの場合、純物質のバルク特性ではなく、結晶内部や表面、界面、粒界などに局在する特定元素や点欠陥の存在により発現したものである。したがって、局在するナノ構造の原子配列と特徴的な電子状態を解明し、材料機能との関係についての直接的情報を獲得することは、新しいナノ材料科学の確立とその応用による材料創製には不可欠である。

例えば、本領域のコモンサブジェクト課題の一つである触媒材料では、酸化物表面に担持された単一原子、ナノクラスターやナノワイヤのような表面特有のナノ構造が触媒特性に重要な役割を担っている。したがって、酸化物表面上での吸着原子・ナノクラスターの原子配列および電子状態といったナノ構造情報を精密に獲得することが必要不可欠である。しかし、触媒材料研究は歴史が長く、X線や放射光などを用いた構造解析も数多く行われてきたにも関わらず、触媒材料のナノ構造は未だ解明されているとはいえず、このような現状を打破するような決定的な研究手法も確立されていないのが現状である。

### 2. 研究の目的

本研究では、第一原理計算に基づく理論計算技術および走査型プローブ顕微鏡(SPM)を用いた物性計測・原子操作技術によるナノ構造情報獲得手法の開発を行う。これらの手法により、酸化チタン表面の吸着原子やクラスターなどの持つナノ構造情報を定量的に抽出する。また、SPMの一つである非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)にパルスレーザー堆積法を組み込み、試料作製と評価を超高真空中で一貫して行える複合装置の開発を行う。

さらに、触媒材料だけに留まらず、機能性セラミックス界面や固体イオニクス材料についても、新規材料創製に資するようなナノ構造情報の系統的な抽出およびそのための手法開発を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、領域内の共通物質である酸化チタン等の機能性酸化物表面を対象とし、そこに吸着・担持した金属原子・クラスターや点欠陥のナノ構造情報を第一原理計算およびSPMにより獲得する。また、表面ナノ構造解析のため、NC-AFMと薄膜合成装置を組み合わせた表面ナノ構造制御装置の開発を行った。これにより、試料作製とNC-AFM測定をin-situで行うとともに、表面ナノ構造や局所電子状態を計測することが可能となる。

さらに、機能性セラミックス界面や固体イオニクス材料についても、領域内の他班との密な連携研究を進める。機能性セラミックス界面の研究では、結晶方位関係を高度に制御した双結晶を用い、界面特有のナノ構造の創出とそこでの特異な電気特性の発現とその

機構に関する系統的な研究を行う。固体イオニクス材料の研究では、第一原理計算と情報科学的手法を融合した計算手法を開発し、固体イオニクス材料のイオン伝導機構の効率的解明を試みる。

### 4. 研究成果

本研究の成果は、(1)触媒活性表面ナノ構造の計算解析、(2)表面ナノ構造の原子レベル評価手法開発、(3)機能性セラミックス界面の特異な電気特性の解明、(4)固体イオニクス材料のイオン伝導機構解明の効率的手法の開発、に大別される。以下に、各項目の成果を記す。

#### (1) 触媒活性表面ナノ構造の計算解析

本研究グループの第一原理計算とA01(イ)高分解能電子顕微鏡観察とで連携して、ルチル型TiO<sub>2</sub>(110)表面上のPt等の金属単原子の安定吸着位置および吸着安定性の起源の解明に取り組んだ。まず、比較対象として検討したAu-TiO<sub>2</sub>(110)表面では、第一原理計算により、Au原子はbridging酸素空孔サイトに吸着したときに最安定であることがわかった(図1)。このサイトでの吸着エネルギーは、他のサイトでの吸着エネルギーよりも非常に大きく、極めて安定であるといえる。一方、TiO<sub>2</sub>(110)単結晶基板に真空蒸着したAu原子のSTEM観察では、ほぼすべての吸着Au原子が同じサイトに吸着していることを確認した。実験STEM像とbridging酸素空孔での吸着計算構造はよく一致しており、bridging酸素空孔でのAu原子の優れた安定性を証明する結果であるといえる。

一方、Pt-TiO<sub>2</sub>(110)表面の場合、STEM観察から、主として5種類の異なるPt単原子吸着構造が存在することがわかった。その中で最も高い頻度で観察された吸着構造は、TiO<sub>2</sub>(110)表面の原子配列の周期に対して、非対称的なサイトに吸着するという特徴的なナノ構造をもつことがわかった。このPt-TiO<sub>2</sub>(110)についての第一原理計算から、TiO<sub>2</sub>(110)表面で最安定となる吸着サイトは、basal酸素空孔サイトであることが明らかとなった。このとき、図1に示すように、Pt原子の吸着構造は非対称な吸着構造をもち、実験STEM観察結果とよく一致を示すことがわかった。したがって、AuとPtは同じ貴金属元素として触媒材料系では重要な元素であるが、互いに異なるTiO<sub>2</sub>表面での吸着状態にあるといえる。

従来研究により、ルチル型TiO<sub>2</sub>(110)表面では、bridging酸素空孔が主たる表面点欠陥であると考えられてきた。第一原理計算による同表面の研究でも、bridging酸素空孔の安定性やそこで原子・分子吸着が論じられており、本研究で示唆するbasal酸素空孔の存在はほとんど検討されてこなかった。そこで本研究では、basal酸素空孔の熱力学的安定性を検討し、同表面酸素空孔の存在の妥当性を

理論的に検証した。その結果、従来研究の第一原理計算で用いられてきた交換相関ポテンシャルに関する GGA 近似では、basal 酸素空孔より bridging 酸素空孔の方が安定であった。しかし、電子間クーロン相互作用補正 (GGA+U) を考慮すると、表面欠陥濃度が数%の希薄な条件では basal 酸素空孔が bridging 酸素空孔と同程度の安定性をもつことが明らかとなった (図2)。GGA+U 近似による表面状態密度の解析では、表面酸素空孔の存在時にはバンドギャップ準位が明瞭に現れ、これは従来の実験結果ともよく符合する。一方、GGA 近似下では明瞭なバンドギャップ準位が現れないことが判明した。したがって、表面酸素空孔による特異な局在電子構造が、第一原理計算にける交換相関ポテンシャルの取り扱いに依存し、それが原因で、従来研究では理論計算により basal 酸素空孔の存在は予測できなかったといえる。

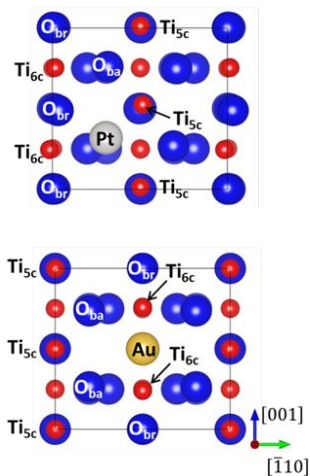


図 1.  $\text{TiO}_2(110)$  表面での単原子 Pt および Au の最安定吸着サイト (Pt は basal 酸素 ( $\text{O}_{\text{ba}}$ )空孔で、Au は bridging 酸素 ( $\text{O}_{\text{br}}$ )空孔で最も強く吸着される)

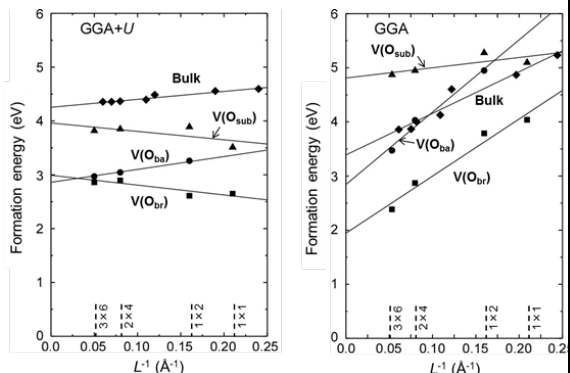


図 2. 第一原理計算による  $\text{TiO}_2(110)$  表面での酸素空孔形成エネルギーの計算結果 (GGA 近似 (右図) では、スーパーセルの大きさに関係なく bridging 酸素空孔 ( $\text{V}(\text{O}_{\text{br}})$ ) が最安定だが、GGA+U 近似 (左図) では希薄な表面欠陥濃度条件では basal 酸素空孔 ( $\text{V}(\text{O}_{\text{ba}})$ ) も安定)

(2) 表面ナノ構造の原子レベル評価手法開発  
絶縁性の機能性材料を原子レベルで評価するために、試料作製と評価を超高真空中で一貫して行える、パルスレーザー堆積法と原子間力顕微鏡の複合装置 (PLD/AFM) の開発を世界ではじめて行った。この装置の特徴は、真空を破ることなく試料作製と測定が可能であるところにある。これまで試料表面の清浄化に必要であったスパッタやアニールの影響なく、作製した試料の構造や物性を原子レベルで直接観察できるところに装置の特徴がある。

この複合装置を用いて、これまで原子分解能で測定が困難であった  $\text{LaAlO}_3$  やアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  などの表面を原子分解能で測定することに成功した。より具体的には、 $(1 \times 4)$  構造に再構成したアナターゼ型  $\text{TiO}_2(100)$  表面の画像コントラストには大きく 3 種類あることを示した (図3)。水分子を表面に吸着させたところ、OH 基となり乖離吸着している画像の測定に成功し、さらに OH 基の吸着サイトを実験的に明らかにした。また、アナターゼ型  $\text{TiO}_2(100)$  表面に吸着する OH 基は、最表面に存在する  $\text{TiO}_3$  列にのみ存在するとされていたが、低い位置の列間にも数%吸着することを示した。ルチル型  $\text{TiO}_2(110)$  表面では、これまで報告例のない表面再構成構造 ( $3 \times 2$ ) および ( $6 \times 2$ ) 構造があることを発見した。

真空中だけでなく、液中における光触媒反応のダイナミクス観測にも成功した。ルチル型  $\text{TiO}_2$  表面と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面に細胞の脂質二重膜を展開し、紫外線を照射しながら高速 AFM 測定をおこなったところ、 $\text{TiO}_2$  表面の脂質二重膜が分解していくことが見られたが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面では分解は見られなかった。

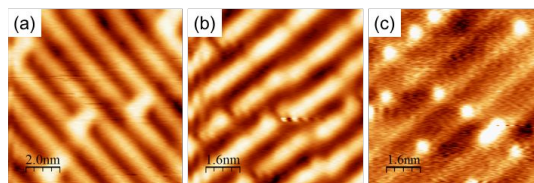


図 3. アナターゼ型  $\text{TiO}_2(100)-(1 \times 4)$  表面の原子間力顕微鏡像 (画像のコントラストパターンは主に 3 種類存在することがわかった)

(3) 機能性セラミックス界面の特異な電気特性の解明

結晶中の転位では、そのコア領域に巨大な局所ひずみと結合欠損列が形成されている。そのため、転位はバルクに無い特異な物性をしばしば発現する。代表的な機能性酸化材料である  $\text{SrTiO}_3$  では、転位の存在が材料全体の電気伝導特性に影響を与えることが知られている。しかしながら、転位構造の解析や電気伝導特性の評価が系統的に行われた例はなく、その転位構造と機能的特性の関係には未だ不明な点が多い。そこで本研究では、 $\text{SrTiO}_3$  双結晶を用いて、転位のコア構造と転

位に沿った電気伝導性の関係の調査を行った。

結晶学的方位制御が施された SrTiO<sub>3</sub> 単結晶基板 2 枚を高温で接合することで、小角粒界を有する双結晶を作製した。作製した粒界は 4° {100}/<010>小傾角粒界ならびに 4° 傾角とわずかなねじり角を併せ持つ小角粒界の計 2 種類である。両方双結晶中に導入された粒界転位の構造を透過型電子顕微鏡法ならびに走査型透過電子顕微鏡法により精密に解析するとともに、還元処理後の粒界に対して電気伝導特性評価を行った。

図 4 に 4° {100}/<010>小傾角粒界の TEM 明視野像を示す。b = [001] の刃状転位が 5.6 nm の間隔で配列することで傾角を補償していることが確認された。これは以前報告された粒界転位と同様の構造である。

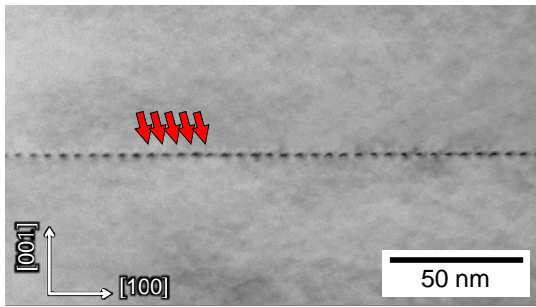


図 4. SrTiO<sub>3</sub> の(001)/[010]4°小角粒界の低倍での TEM 明視野像

図 5(a) に 4° の傾角に加えてねじり角を有する {100}/<010>小角粒界の低倍の TEM 暗視野像を示す。b = [001] の刃状転位が 5.6 nm の間隔で配列していることに加えて、図中に矢印で示すように、73 nm の間隔で b = [012] という巨大なバーガスベクトルを有する転位が周期的に形成されていることが分かった。ねじり角を持たない粒界においては [012] 転位は形成されていないため、[012] 転位はねじり角を補償するために形成されたと考えられる。図 5(b) に [012] 転位の HAADF-STEM 像を示す。構造解析の結果、[012] 転位は 3 つの部分転位から構成されていることが分かった。構造の周期性から、各部分転位の間には Ti-O の二重層を有していることも明らかとなった。このように、小傾角粒界にわずかにねじり角を加えることで、巨大なバーガスベクトルを有する転位が形成される。

図 6 に 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) により得られた粒界近傍の電流像を示す。還元処理によって、粒界自身がバルクより高い電気伝導性を発現することが明らかとなった。SrTiO<sub>3</sub> では、還元によって導入された電子が Ti イオン近傍にトラップされた状態で存在し、Ti イオンを介して電子伝導を起こすと考えられている。電気伝導測定より、複数の部分転位に分解し、積層欠陥を有する巨大な [012] 転位が顕著な電気伝導性の発現に寄与していると推察された。

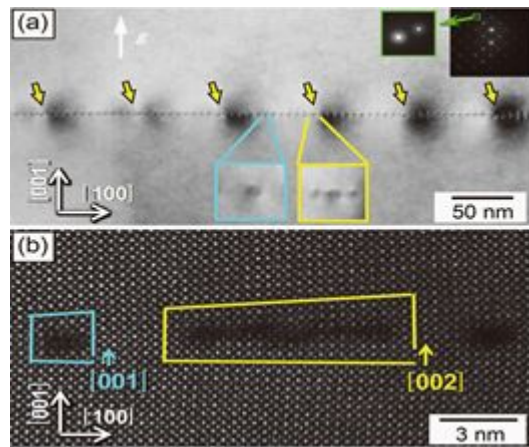


図 5. わずかなねじり角を有する SrTiO<sub>3</sub> の (001)/[010]4°小角粒界 (a) 低倍像、(b) HAADF-STEM 像)

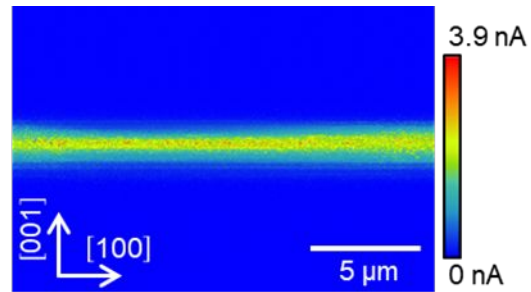


図 6. 粒界近傍で得られた SPM 電流像(粒界は図の中央部に水平に配置)

#### (4) 固体イオニクス材料のイオン伝導機構解明の効率的手法の開発

固体のイオン伝導性を理論的に予測する方法のひとつとして、ホスト結晶中における伝導キャリアのポテンシャルエネルギー曲面 (PES) マッピングがある。これは、結晶の非対称ユニット中に細かいグリッドを導入し、各グリッド点でキャリアのポテンシャルエネルギー (PE) を網羅的に計算するもので、その計算コストは結晶の対称性低下とともに急激に増大する。本計画研究では、第一原理計算と情報科学分野の技法である機械学習法を組み合わせることで、高速かつ高精度で伝導キャリアの PES を評価する方法論の構築を行った。具体的には、イオン伝導の支配領域は PES 全体に対してごく一部分であり、その支配領域のみを選択的に PE 評価することで効率的にイオン伝導特性を予測することを可能にした。ここでの本質的な課題は、“PES 評価前に支配領域は不明”であることだが、PES 評価過程で得られる部分情報から PES 全体のガウス過程モデル (GP-PES) を構築することで支配領域の予測を可能とした。

図 7 に、“長距離伝導経路上の PE 最小点と最大点 (ボトルネック点)”のみを支配領域とした場合の提案法を模式的に示す。図のように、まず、既に PE を評価した点の情報から GP-PES を構築することから始める (手順 1)。

次に、構築した GP-PES を基に多数枚の PES サンプルを生成し、各 PES 上で経路探索を行うことで最小点およびボトルネック点の位置を特定する(手順 2)。そして、PE 最小点もしくはボトルネック点として特定された頻度分布を両点の尤度分布とみなし(手順 3)、尤度の高い未評価点を選択し PE 評価を行う(手順 4)。さらに、新たな PE の情報を基に、GP-PES をアップデートするという流れを繰り返すものである。本手法を立方晶ペロブスカイト型酸化物 BaZrO<sub>3</sub> 結晶中のプロトンに適用したところ、全 1768 点のグリッド点のうち高々 30 点程度の PE 評価で、伝導の支配因子であるポテンシャル障壁を正しく見積もることに成功した。また、BaZrO<sub>3</sub> 以外にも結晶構造の異なる計 12 種類の酸化物に対して本提案法を適用し、その有効性および信頼性も検証済である。このように、提案法は様々な候補酸化物のイオン伝導性を効率的に評価可能であり、今後、理論計算主導の固体イオニクス材料探索の強力なツールとなることが期待される。

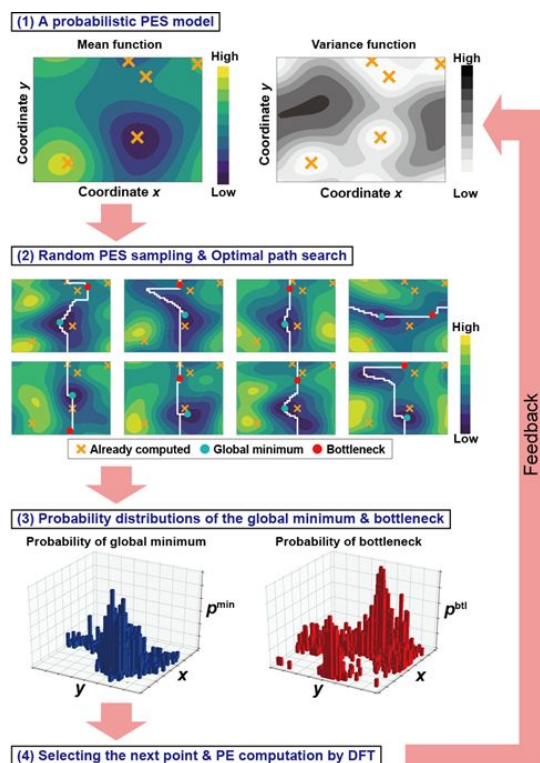


図 7. 本研究で開発した PE 評価手法

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

K. Kanamori, K. Toyoura, J. Honda, K. Hattori, A. Seko, M. Karasuyama, K. Shitara, M. Shiga, A. Kuwabara, \*I. Takeuchi, Exploring a potential energy surface by machine learning for characterizing atomic transport, Phys.

Rev. B 97, 125124 (2018), 査読有.

Y. Furushima, A. Nakamura, E. Tochigi, Y. Ikuhara, K. Toyoura and K. Matsunaga, <10-10> Dislocation at a {2-1-10} low-angle grain boundary in LiNbO<sub>3</sub>, Journal of Mater. Sci. 53, 333-344, (2018), 査読有.

Y. Furushima, Y. Arakawa, A. Nakamura, E. Tochigi and K. Matsunaga, Nonstoichiometric [012] dislocation in strontium titanate, Acta Mater. 135, 103-111, (2017), 査読有.

A. Nakamura, K. Matsunaga, E. Tochigi, N. Shibata, Y. Ikuhara and K.P.D. Lagerlöf, Another origin of yield drop behavior in sapphire deformed via basal slip: Recombination of climb-dissociated partial dislocations, Scripta Mater. 38, 109-113, (2017), 査読有.

K. Toyoura, D. Hirano, A. Seko, M. Shiga, A. Kuwabara, M. Karasuyama, K. Shitara, \*I. Takeuchi, Machine-learning-based selective sampling procedure for identifying the low-energy region in a potential energy surface: A case study on proton conduction in oxides, Phys. Rev. B 93, 054112 (2016), 査読有.

Y. Furushima, A. Nakamura, E. Tochigi, Y. Ikuhara, K. Toyoura and K. Matsunaga, Dislocation structures and electrical conduction properties of low angle tilt grain boundaries in LiNbO<sub>3</sub>, Journal of Appl. Phys. 120, 142107, (2016), 査読有.

K. Matsunaga, T.Y. Chang, R. Ishikawa, Q. Dong, K. Toyoura, A. Nakamura, Y. Ikuhara and N. Shibata, Adsorption sites of single noble metal atoms on the rutile TiO<sub>2</sub> (110) surface influenced by different surface oxygen vacancies, J. Phys.: Condensed Matter 28, 175002, (2016), 査読有.

D. F. Torre, A. Yurtsever, J. Onoda, M. Abe, S. Morita, Y. Sugimoto and R. Pérez, Pt atoms adsorbed on TiO<sub>2</sub>(110)-(1×1) studied with non-contact atomic force microscopy and first-principles simulations, Phy.

Rev. B 91, 075401, (2015), 査読有.

K. Matsunaga, Y. Tanaka, K. Toyoura, A. Nakamura, Y. Ikuhara and N. Shibata, Existence of basal oxygen vacancies on the rutile TiO<sub>2</sub> (110) surface, *Phy. Rev. B* 90, 195303, (2014), 査読有.

T.Y. Chang, Y. Tanaka, R. Ishikawa, K. Toyoura, K. Matsunaga, Y. Ikuhara and \*N. Shibata, Direct imaging of Pt single atoms adsorbed on TiO<sub>2</sub> (110) surfaces, *Nano Letters* 14, 134-138, (2014), 査読有.

〔学会発表〕(計 5件)

中村 篤智、機械・電気・光のマルチフィジックス欠陥制御の新展開、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年 3 月(招待講演)。

松永 克志、貴金属/TiO<sub>2</sub> 界面における結合状態と点欠陥形成、日本金属学会 2017 年秋期(第 161 回)講演大会、2017 年 9 月(基調講演)。

松永 克志、セラミックスのナノ構造と特性に関する理論解析、日本セラミックス協会 2017 年会、2017 年 3 月(平成 28 年度学術賞受賞講演)。

松永 克志、セラミックス系材料における塑性変形・破壊のナノ構造計算解析、日本金属学会 2015 年秋期(第 157 回)講演大会、2015 年 9 月(基調講演)。

中村 篤智、酸化物双結晶を用いた転位の構造解析と物性評価、日本金属学会 2015 年秋期(第 157 回)講演大会、2015 年 9 月(基調講演)。

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：

発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松永 克志 (MATSUNAGA, Katsuyuki)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：20334310

(2) 研究分担者

阿部 真之 (ABE, Masayuki)  
大阪大学・基礎工学研究科・教授  
研究者番号：00362666

中村 篤智 (NAKAMURA, Atsutomu)  
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：20419675

豊浦 和明 (TOYOURA, Kazuaki)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：60590172