

令和元年6月10日現在

機関番号：10101

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2014～2018

課題番号：26105009

研究課題名（和文）電子回折によるナノ構造体3D原子イメージング

研究課題名（英文）Nano-Structure 3D Atomic Imaging using Electron Diffraction

研究代表者

郷原 一寿（GOHARA, Kazutoshi）

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：40153746

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 72,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、活性サイトを原子分解能で明らかにするために、ナノ構造体を電子顕微鏡によりイメージングするための方法論の開拓と応用を目的に研究を展開した。【課題1】では、電子回折を用いるイメージングの高度化と応用のための実験手法の構築を進めた。【課題2】では、複数のナノ構造体に対して構造と機能に関する重要な結果が得られた。【課題3】では、グラフェン上ナノ構造体の3次元原子分解能イメージングに関する研究を進め、白金単原子を凝集することなく分散させることに成功し、原子配置と電子状態を解明した。原子、分子、クラスターのグラフェン上活性サイトに関して新たな知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現代の科学技術において、物質の構造を原子のスケールで明らかにすることは、分野を超えて大きな影響を与える。たとえば、DNA構造解明は原子が識別できる空間分解能で物質の構造を明らかにすることが、いかに大きな影響を社会に与えるかを示す典型的な例である。しかし、これは、周期性を持つ結晶を前提とする構造解析手法により得られた結果である。周期性のないナノスケールの物質に対して、3次元原子分解能イメージングは実現されていなかったが、ドブロイ波長の電子を用いたイメージング手法は原理的可能性があった。本研究で得られた研究成果は、生命・情報・環境・エネルギーなどの広範な分野への貢献が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In order to clarify the active site with atomic resolution, we aimed at the development and application of atomic resolved nanostructure imaging method by electron microscope. In subject 1, we advanced the development of imaging using electron diffraction and construction of experimental method for application. Furthermore, we developed a new algorithm on the ensemble averaging method in real space and Fourier space. In subject 2, experimental verification of atomic resolved imaging using an aberration corrected electron microscope was carried out. Using X-ray diffraction together, several important results regarding structure and function were obtained for the several objects. In subject 3, we studied three-dimensional atomic resolved imaging of nanostructures on graphene. We succeeded in dispersing single atoms on graphene without agglomeration. Atomic arrangement and local electronic state of Pt atom were revealed. We found the active site of atoms, molecules and clusters.

研究分野：応用物理学

キーワード：電子顕微鏡 イメージング ナノ構造 グラフェン 単原子

### 1. 研究開始当初の背景

現代の科学技術において、物質の構造を原子のスケールで明らかにすることは、分野を超えて大きな影響を与える。たとえば、DNAの原子スケール構造解明とその後の展開は、原子が識別できる空間分解能で物質の構造を明らかにすることが、いかに大きな影響を社会に与えるかを示す典型的な例である。しかし、これは、周期性を持つ結晶を前提とする構造解析手法により得られた結果であり、周期性のないナノスケールの物質に対して、3次元原子分解能イメージングは実現されていなかった。ドブロイ波長の電子を利用する電子顕微鏡は、周期性のない単一の粒子に対しても3次元原子分解能イメージングを実現する可能性があった。

### 2. 研究の目的

本研究では、原子分解能で活性サイトを明らかにするために、電子回折イメージングと収差補正電顕をさらに深化させ、ナノ構造体を原子分解能でイメージングする方法論の開拓と応用を行った。具体的には、以下に示す【課題1】～【課題3】を設定した。

【課題1】電子回折によるイメージングの高度化と応用

新たな実験手法の構築とアルゴリズムの開発を行う。

【課題2】原子分解能イメージングの実験的な検証

複数のナノ構造体に対して、収差補正電顕も併用した原子分解能イメージングを進める。

【課題3】グラフェン上ナノ構造体の3次元原子分解能イメージング

グラフェン上のナノ構造体に対して、3次元原子分解能で活性サイトを解明する。

### 3. 研究の方法

【課題1～3】について、研究の方法を記載する。

【課題1】再構成精度に影響を及ぼす重要な要素を特定し、新たなアルゴリズムを開発する。

【課題2】酸化膜、界面の原子配列、ナノ粒子、分子等の構造解析を行う。

【課題3】ナノ粒子のグラフェン上への担持方法を開発し、3次元イメージングを実現する。

### 4. 研究成果

【課題1～3】について、研究成果を紹介する。

【課題1】電子回折イメージングの再構成精度に影響を及ぼす重要な要素が、電子ビームの空間干涉性とレンズ収差であることを特定し、電子顕微鏡の像面に挿入した円形絞りからのAiry回折図形を解析して、これらの擾乱要素を定量計測する手法を開発した。このAiry回折強度分布への数値フィッティングによって、図1の右の表に一例を示すようにレンズ幾何収差、回折図形ボケ量等のパラメータを精密測定することが可能となった。さらにビーム径とボケ量の

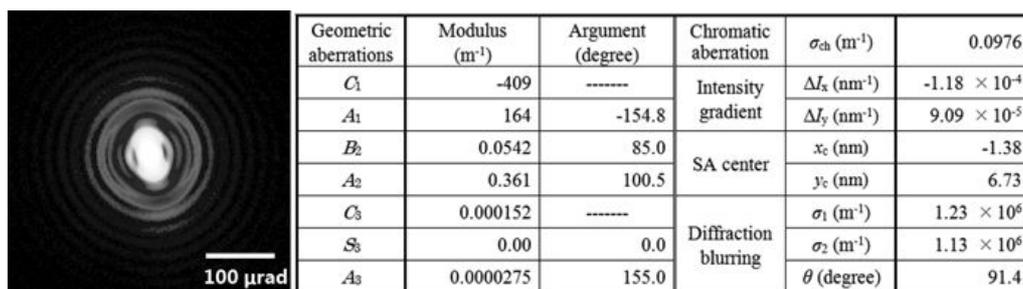


図1. レンズ収差の影響を受けた電子のAiry回折図形(左)と幾何収差係数等の計測結果(右)

を解析することによって、部分干涉性から生じる成分とディテクターにじみから生じる成分に分離することに成功した。このようにして決定した点拡がり関数およびレンズ収差による位相変調を補正し、さらに(電子顕微鏡内での拡大像 - 回折モード切り替えに伴うレンズ磁場の変化に起因する)視野ズレも補正することによって、正しい位相像再構成が可能となり、位相精度 0.1rad、空間分解能 1nm を達成することに成功した。これらによって、原子レベル3次元計測に向けての新たな手法の基礎を確立することに成功した。

また、図2に示すように、プローブ形状が観測不可能な環境を想定し、回折イメージングにおけるサポート構成法に対して、クラスタリングを用いた動的サポート構成法による、フーリエ空間でのアンサンブル平均化手法を援用したプローブ形状を一切仮定しない新たなアルゴリズムを開発した。

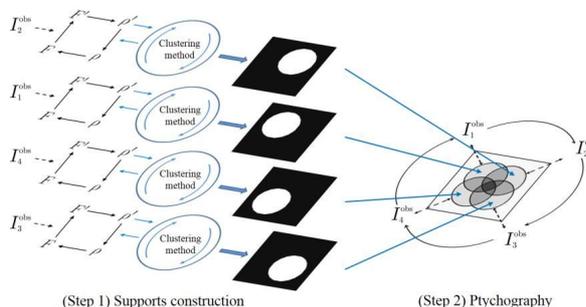


図2. クラスタリングを用いたサポート構成法

【課題 2】収差補正電顕を用いた原子分解能イメージングの実験的な検証を進め、 $Y_2O_3/Bi$  膜、 $CaF_2$  基板上エピタキシャル酸化膜の結晶構造、極性反転界面の原子配列構造、ナノ粒子のコアシェル構造、ポルフィセン分子の構造、白金クラスターの立体構造、金ナノクラスターの構造、Ag ドーピング  $Bi_2Se_3$  構造などについて、X 線回折等のデータとの関連も検討し、構造と機能に関する複数の重要な結果が得られた。以下に例を示す。

収差補正 TEM 像による波動場振幅の結像特性に基づいて、格子縞コントラストが極小になるフォーカス位置からナノ粒子の高さ位置を読み取り、金ナノ粒子の高さ方向の情報を得た例を図 3 に示す。カーボン膜とその上に付着した金ナノ粒子について、それぞれ

の像コントラストが最小となるフォーカス位置が 3nm ずれていることを計測した。粒子径が 4nm であることを考慮し、通常の電子顕微鏡技術では計測困難なアモルファス膜厚を 2nm と推定することに成功した。これによって約 1nm の高さ分解能でのナノ粒子位置計測およびそれに基づく 3 次元構造情報の取得が可能であることを実証した。また、 $Zr_{66.7}Ni_{33.3}$  金属ガラスは内部に直径 1-2nm 程度の結晶的なクラスター領域を中距離範囲秩序 (MRO) 構造として含んでおり、これらは通常の TEM 観察では上下のアモルファス母相に妨げられ観察不可能であるが、収差補正 TEM のフォーカスシリーズにより可視化することに成功した。

また、収差補正 TEM の高空間分解能および EDX 機能を、試料班の野村 G の満留 (阪大) らと、触媒ナノ粒子のイメージングに応用した。図 4 にその例を示す。Pd@Ag ナノ粒子触媒に関する共同研究が、“パラジウムナノ粒子を銀ナノ粒子で包み込んだコア-シェル型ナノ構造体の創製とイメージング及び選択的水素化反応における高い触媒機能の発現”に関する成果としてまとめられた。さらに、温和な条件下でのアミドの還元反応を進行させる触媒の開発に成功し、その活性サイト構造を明らかにした。アミドを還元して得られるアミンは、医薬品・農薬・電子材料などの様々な高機能化学品に必要な化合物である。アミドは難還元性の化合物であるため、これまでアミドの還元反応は、数百から数十気圧の高圧水素ガスの下、高温の厳しい反応条件下で行なわれており、温和な条件下でアミドの還元を行うことは、次世代の省エネルギーかつ安全な高機能化学品製造プロセスにおける夢の反応の一つに挙げられていた。

粒径 2 nm 以下の金属ナノクラスターは、サイズ、組成、幾何構造により多様な電子状態をとるためバルク金属では見られない特異な性質を示す。公募班の山添等 (首都大学東京) は配位子保護金属クラスター (例えば  $Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}$ 、図 5 を前駆体として用いることで、サイズ・組成を原子精度で制御した革新的な担持金属クラスター触媒の開発を行っている。山添等が合成した金ナノクラスターの構造解明について、共同研究を進めた。一連の予備実験・改良を基に、マルチスライス計算を用いた 3D 構造再構成の方法が有効であることが分かり、結果をまとめて論文を進めている。

試料班の久保園 (岡山大) らが合成したメタルドーブトポロジカル絶縁体である Ag ドープ  $Bi_2Se_3$  の構造同定を TEM/STEM の EDX・EELS により行った。この試料は、本領域の異なる計測手法で共通化して測定を行っているターゲット試料であり、X 線グループと協力して研究を進めた (図 6)。

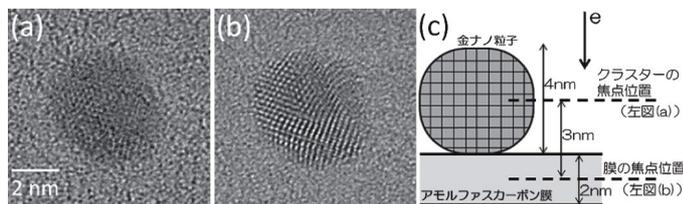


図 3. 金ナノ粒子の TEM 像と 3D 再構成図

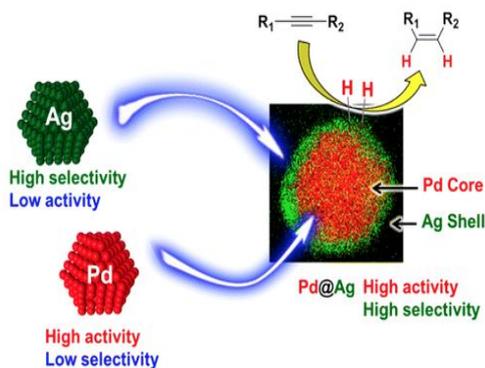


図 4. Pd@Ag コア-シェル型ナノ粒子触媒

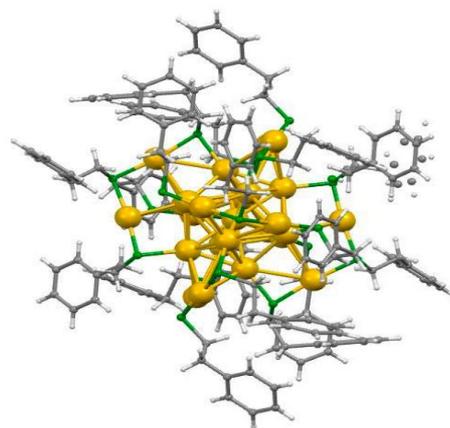


図 5. 金ナノクラスター

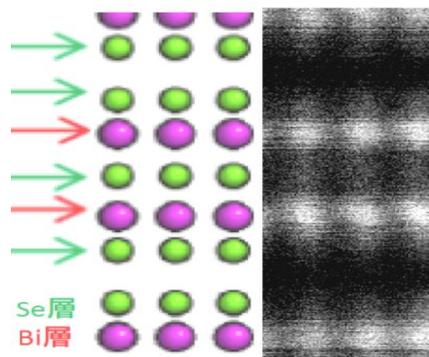


図 6. Ag ドープ  $Bi_2Se_3$  の STEM 像

【課題3】単原子、バイオ分子を含む単分子、ナノクラスタなどのナノ構造体を、グラフェンを担持材料として、電子顕微鏡によって原子分解能イメージングする手法およびそれを応用する研究を進めた。

独自に開発した CVD 装置を用いて、本領域の目的に合わせて最適化したレシピで銅箔上に単層グラフェンを成長させ、ラマン分光および TEM 回折パターンにより事前評価を行った。しかし、同一試料に対してラマンでは一層、TEM では二層のグラフェンと判断されるケースが多くあり、TEM 実像をマルチスライスシミュレーション像と比較することで、二層の層間距離は数十 Å であり、通常一層の上に成長してできる二層の 3.4 Å とは大きく異なることが分かった(図7)。試料合成過程を詳細に検討した結果、銅箔の上下で成長した単層グラフェンが、転写の過程で重なることが明らかとなり、これを解決する方法を考案した。

グラフェン表面のテラスは化学的に不活性であることから、一般的には、炭素原子が抜けたポイドなどの欠陥に特定元素が吸着し、活性サイトになると考えられている。一方で、グラフェン上には炭素由来のコンタミネーションが発生しやすく、グラフェンの用途を制限している重要な問題であることは良く知られているにもかかわらず、原子構造は不明のままであった。詳細な解析の結果、その構造は3次元に積層したナノスケールのナノグラフェンであることが分かってきた(図8)。

また、ナノ構造体の極限の最小サイズである単原子そのものをイメージングのターゲットとするために、孤立した単原子を凝集することなくグラフェン上に分散する手法について研究した結果、プラズマスパッタリングによって白金(Pt)単原子の分散体を作成できる技術を確認した。TEM/STEM による原子分解能イメージングにより、Pt は主にナノグラフェンのステップエッジに吸着しており、その原子配置を特定した(図9)。

さらに、XPS(X線光電子分光)により、結合エネルギーがバルクに比べて約 2eV 大きくシフトしていることが明らかになった。実験により得られた結果を基に、結合エネルギーの絶対値を求められる DFT 計算を開発した尾崎(東大)らと協力することによって、ナノグラフェンのステップエッジに吸着した Pt の電子状態を解明した。森川(阪大)らもエッジ結合に対して詳細な DFT 計算を行った。また、Pt を窒素(N)ガス中でスパッタリングすると、Pt 単原子の分散性が大きくなることを見出した。さらに、シリコン(Si)、酸素(O)もステップエッジに吸着していることが分かってきており、理論班の鷹野 G らの計算と合わせて結果のまとめを進めている。

これらの研究で、白金原子に限らず、ナノグラフェンは炭素系材料の吸着現象にとって基本的な構造であり、ステップエッジは多数の元素、分子、クラスタのアンカーとなっており、活性サイトであることが明らかとなってきた。一連の研究は、核生成、ナノクラスタ形成、触媒活性などの物理的・化学的な反応過程を原子スケールで解明するための基礎研究への展開と、デバイスや単原子触媒への応用技術などに直結することが期待できる。

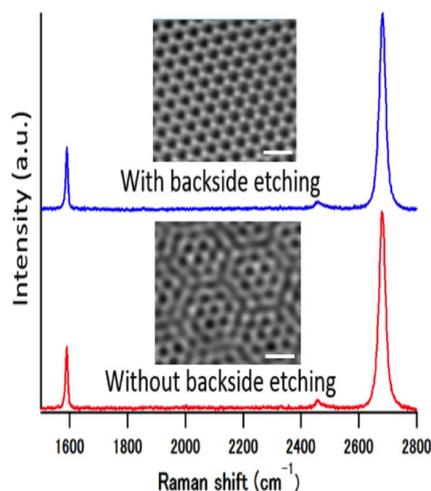


図7. ラマンとTEMによるグラフェン評価

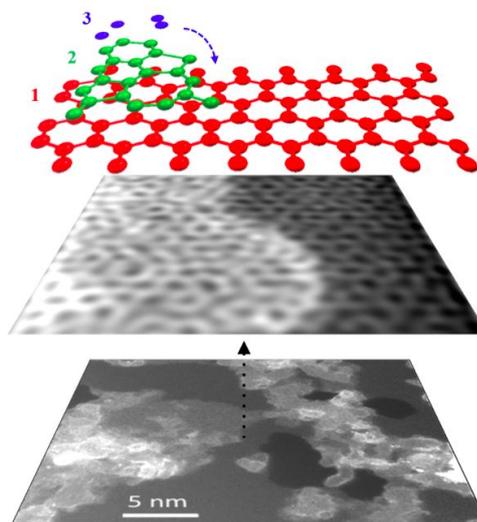


図8. グラフェン上のナノグラフェン

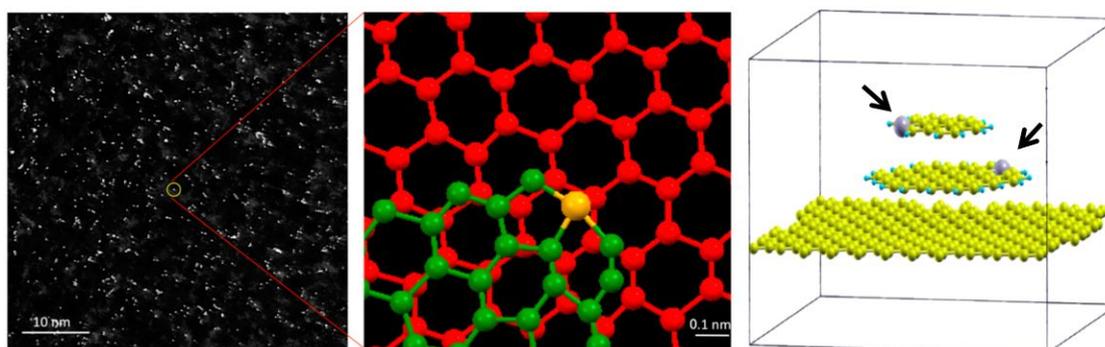


図9. ナノグラフェンのステップエッジが活性サイト

## 5 . 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 24 件)

1. Y. Maehara, K. Yamazaki, and K. Gohara: Nanographene Growing on Free-standing Monolayer Graphene, *Carbon*, **143**, 669-677, 2019. (査読有)
2. J. Yamasaki, Y. Ubara, and H. Yasuda: Empirical determination of transmission attenuation curves in mass-thickness contrast TEM imaging, *Ultramicroscopy*, **200**, 20-27, 2019. (査読有)
3. K. Yamazaki, Y. Maehara, C. Lee, J. Yoshinobu, T. Ozaki, and K. Gohara: Atomic Structure and Local Electronic States of Single Pt Atoms Dispersed on Graphene, *J. Phys. Chem. C.*, **122**, 27292-27300, 2018. (査読有)
4. K. Yamazaki, Y. Maehara, R. Kitajima, Y. Fukami, and K. Gohara: High-density dispersion of single Platinum atoms by Plasma Sputtering in N<sub>2</sub> atmosphere, *Appl. Phys. Express*, **11**, 095101-1-4, 2018. (査読有)
5. J. Yamasaki, Y. Shimaoka, and H. Sasaki: Precise method for measuring spatial coherence in TEM beams using Airy diffraction patterns, *Microscopy*, **67**, 1-10, 2018. (査読有)
6. K. Yamazaki, Y. Maehara, and K. Gohara: Characterization of TEM Moiré Patterns Originating from Two Monolayer Graphenes Grown on the Front and Back Sides of a Copper Substrate Using the CVD method, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87**, 61011(1-6), 2018. (査読有)
7. T. Mitsudome, K. Miyagawa, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, J. Yamasaki, Y. Kitagawa, K. Kaneda: Mild Hydrogenation of Amides to Amines over a Platinum Vanadium Bimetallic Catalyst, *Angewandte Chemie*, **129**, 9509-9513, 2017. (査読有)
8. Y. Kanematsu, K. Gohara, H. Yamada, and Y. Takano, *Chem. Lett.*, **46**, 51, 2017. (査読有)
9. T. Mitsudome, T. Urayama, K. Yamazaki, Y. Maehara, J. Yamasaki, K. Gohara, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, and K. Kaneda: Design of Core-Pd/Shell-Ag Nanocomposite Catalyst for Selective Semihydrogenation of Alkynes ”, *ACS Catalysis*, **6**, 666-670, 2016. (査読有)
10. J. Yamasaki, M. Mori, A. Hirata, Y. Hirotzu, and N. Tanaka: Depth-resolution imaging of crystalline nanoclusters attached on and embedded in amorphous films using aberration-corrected TEM ”, *Ultramicroscopy*, **151**, 224-231, 2015. (査読有)

### 〔学会発表〕(計 58 件)

1. J. Yamasaki: Advances in Diffractive Imaging, International Workshop of Ultra High-Resolution on Microscopy 2019, 日立基礎研究センタ, 埼玉県鳩山町, 2019. (招待講演)
2. Jun Yamasaki, Yuya Ubata, Kazuyoshi Murata, Kazumi Takahashi, Shin Inamoto, Ryusuke Kuwahara: Correction of artificial density in 3D reconstructed micron-sized materials induced by nonlinear TEM image intensity, 4th International Congress on 3D Materials Science (3DMS 2018), Culture Yard, Elsinore, Denmark, June 10-13, 2018. (招待講演)
3. K. Yamazaki, Y. Maehara, and K. Gohara: Atomic Resolved Imaging of Nanostructures on Graphene by TEM, International Workshop on NanoScience and NanoOptics 2017, Sapporo, Japan, Nov 1, 2017. (招待講演)

### 〔図書〕(計 6 件)

1. K. Gohara, J. Yamasaki and H. Shioya, Chapter 4, Surface/Interface holography, 3D Local Structure and Functionality Design of Materials, World Scientific Publishing(Chapter 4.1, 75-96), 2018.
2. 郷原一寿, 山崎 順, 塩谷浩之, 機能構造科学入門(4章, 57-82), 丸善出版, 2016.
3. 山崎 順, 「収差補正 TEM 像における高さ分解能と三次元ナノ構造情報の検出」, 顕微鏡, 49(3), 216-221, 2014.

### 〔産業財産権〕

#### 出願状況 (計 1 件)

名称: 分散体を製造する方法および分散体

発明者: 郷原一寿、前原洋祐、山崎憲慈

権利者: 国立大学法人北海道大学

種類: 特許

番号: 特願2016-16872 号

出願年：平成28年

国内外の別：国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等：<http://www.3d-activesite.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：山崎 順

ローマ字氏名：YAMASAKI, Jun

所属研究機関名：大阪大学

部局名：超高压電子顕微鏡センター

職名：准教授

研究者番号（8桁）：40335071

研究分担者氏名：塩谷 浩之

ローマ字氏名：SHIOYA, Hiroyuki

所属研究機関名：室蘭工業大学

部局名：工学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：90271642

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：坂口 紀史

ローマ字氏名：SAKAGUCHI, Norihito

研究協力者氏名：内田 努

ローマ字氏名：UCHIDA, Tsutomu

研究協力者氏名：山崎 憲慈

ローマ字氏名：YAMAZAKI, Kenji

研究協力者氏名：前原 洋祐

ローマ字氏名：MAEHARA, Yosuke

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、研究者個人に帰属されます。