

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19043

研究課題名（和文）ナノフェーズダイアグラムの創成にむけた原子配列構造解析法の開発

研究課題名（英文）Development of Atomic Resolution Structural Analysis Method for the Creation of Nano-phase Diagrams

研究代表者

今岡 享稔（Imaoka, Takane）

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：80398635

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ADF-STEM法を用いてナノスケールでの金属材料の原子配列を観察し、サブナノ粒子の構造解析を行った。電子顕微鏡観察中の原子の動きを追跡し、化学結合の有無を判断する自動解析プログラムを開発した。特に、AuAgCu三原子分子やPt-Zrサブナノ粒子の観測に成功し、異なる金属間の結合や相互作用を詳細に解析した。これにより、バルクでは不可能な分子やクラスターの構造解析が可能となり、新たな材料科学の知見を提供した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子回路の微細化はナノテクノロジーとともに進歩し、2030年にはEUVリソグラフィの登場により3nm近くになると予想されている。しかし、5 nm以下では量子サイズ効果や表面エネルギーによる格子歪、結晶性の消失による新たなクラスター構造の発現など、物質の性質が大きく変化し、従来のナノテク材料が通用しない可能性が高い。高アスペクト比回路のパターン倒壊などの問題もあり、微細化速度は年々衰えている。この状況を打破するためには、ポストナノテクノロジー、すなわちナノ-サブナノ領域の材料科学が必須であり、本提案の手法はそのキーテクノロジーとなる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：In this study, we utilized ADF-STEM to observe atomic arrangements in metallic materials at the nanoscale and conducted structural analysis of sub-nanoparticles. We developed an automated analysis program to track atomic movements during electron microscope observation and determine the presence of chemical bonds. Notably, we successfully observed AuAgCu triatomic molecules and Pt-Zr sub-nanoparticles, allowing detailed analysis of the bonds and interactions between different metals. This enabled structural analysis of molecules and clusters that is impossible in bulk, providing new insights into materials science.

研究分野：無機化学

キーワード：電子顕微鏡 ナノ粒子 サブナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

金属材料や無機材料の研究において2成分系状態図は欠かすことのできない基盤であり、無数の実験調査がなされてきた。熱力学計算によってこれを予測する方法(CALPHAD)も大きな成功をおさめている。しかし、こうした手法も物質サイズが縮小するにつれてその適用限界が近づく。例えば、物質のサイズがバルクからナノスケールになるに従って金属の融点は少しずつ低下してゆき、2 nm を下回ると遂にはサイズに対して不連続な値を示すようになることはよく知られた事実である。では微小サイズ領域では実際に原子はどのように混ざっているのだろうか。この問いに答えることが本研究の狙いである。

2. 研究の目的

分子や固体のような構造明確な物質は構造解析法も豊富であり、学問体系が十分に確立している。一方で、高分子やサブナノ粒子のような結晶構造をもたない材料はその物質構造が曖昧である。裏を返せばその構造を明確にすることができればサイエンスが大幅に進歩すると断言できる。この課題に対し応募者は一つの答えを得つつある。それは電子顕微鏡の利用である。サブナノ粒子の構造解析(Nature Commun. 2017, Chem. Commun. 2019, Nanoscale 2020)や重金属原子ラベルを用いた高分子のリアルタイム構造解析(Sci. Adv. 2021)に成功している。この概念を一気にナノ材料にまで拡張し、材料科学にとってエッセンシャルな2成分系状態図がナノスケールで得られないかという発想に至った。本研究の目的とは、実際に微小サイズ領域における原子ひとつひとつの配列を原子分解能で直接観察し、その構造や統計学的位置付けについて知見を得ることである。

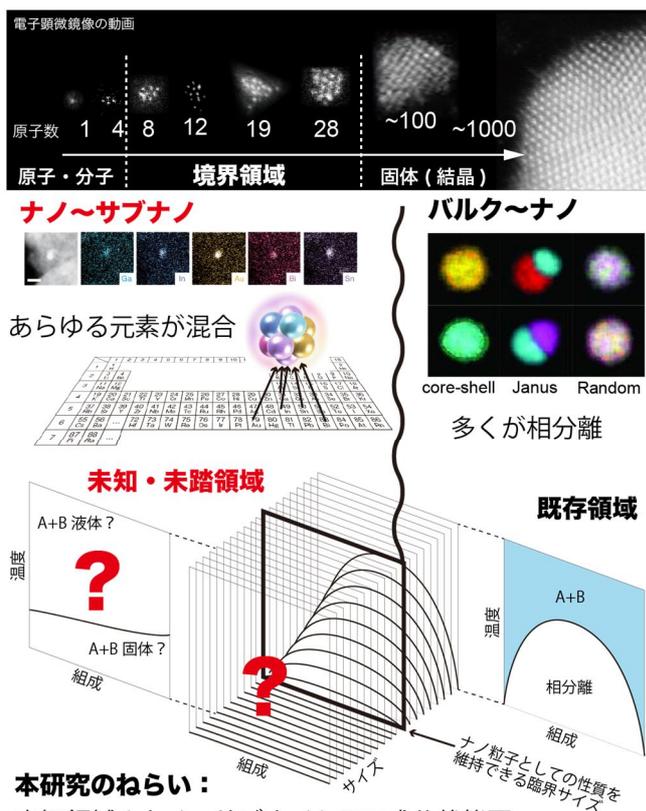
3. 研究の方法

本研究では、原子散乱振幅が原子番号の2乗に比例するというADF-STEM法におけるZコントラストを利用する。これにより低加速(80 kV)、低電流(<10 pA)電子線を用いながら試料損傷や局所的な試料温度の上昇なく局所構造解析を行うことが可能となる。既に予備研究で同一周期遷移金属元素であっても前周期/後周期の識別(例えばZrとAg)が可能であることを確かめており、原子像をトラッキング解析すれば、異なる周期での元素識別精度は99.99%以上になることを実証している。

具体的には2種類の原子をグラフェン上に蒸着し、加熱ホルダーを用いて室温から高温まで様々な温度にて多数の連続画像を取得すれば、膨大な数の原子実空間構造が収集でき、サブナノ～ナノ2成分系状態図が得られるはずである。唯一のネックは解析が膨大であることであり、状態図を得るには数千フレームの連続撮影をし、数万～数十万原子を解析することが必要である。したがって、画像処理の基盤として画像から原子の座標を得てトラッキング解析を行い、得られたトラジェクトリから正しい散乱強度(輝度)を推定し各原子の元素を特定する自動解析プログラムを開発する。

4. 研究成果

新たに開発した方法によって多元素原子配列構造の時空間にわたる可視化が可能になった。例えば、AuAgCu三原子分子のようなこれまで未発見であった分子の観測に成功した。3原子クラスターを構成する3つの原子の明るさはそれぞれ異なる。ADF強度の元素依存性と比較すると、各原子はAu, Ag, Cuに割り当てられる。また、得られた試料全体のX線光電子スペクトル(XPS)からも、それぞれの元素が確認された。我々の知る限り、気相合成法を用いた研究を含め、これまでのこのような分子は観測されていない。AuAgCuの結合距離の計算値は、Au-Ag, Au-Cu, Ag-



本研究のねらい:

未知領域(ナノ～サブナノ)の二成分系状態図
なぜ混ざるのか?・どこが境目?・どんな構造?

図1 本研究の目的:微小サイズ領域での原子の混合状態を直接観測しその状態を理解する。

Cu でそれぞれ 0.265 nm, 0.241 nm, 0.242 nm であった。理論計算による構造と完全に一致するスナップショットは得られなかったが、観察された構造中の元素間の平均結合長は計算とよく一致した。バルクスケールの相図によると、Au, Ag, Cu の均一混合には、Ag と Cu の相溶性の悪さを反映して、800 以上の高温が必要である。動的電子顕微鏡と元素同定を組み合わせることで、バルクでは作製できない分子やクラスターをナノスケールで構造解析できることは注目に値する。

また、本研究で用いた方法は、初期遷移金属や典型金属を含む多種多様な金属元素に適用された。実際、Cr から Bi までのホモメタリック二量体だけでなく、ヘテロメタリック二量体も動画として観察することに成功した。投影距離のヒストグラムは、すべての二量体に金属間結合が存在することを強く示唆している。しかし、11 元素の二量体とは異なり、これらの卑金属二量体の投影距離の観測値は、真空中での実験値や計算値よりも長い傾向がある。この事実は、これらの卑金属二量体がグラフェンや酸素と強く相互作用していることを示唆している。11 族元素の二量体では、相互作用はその構造にほとんど影響しないのとは対照的である。

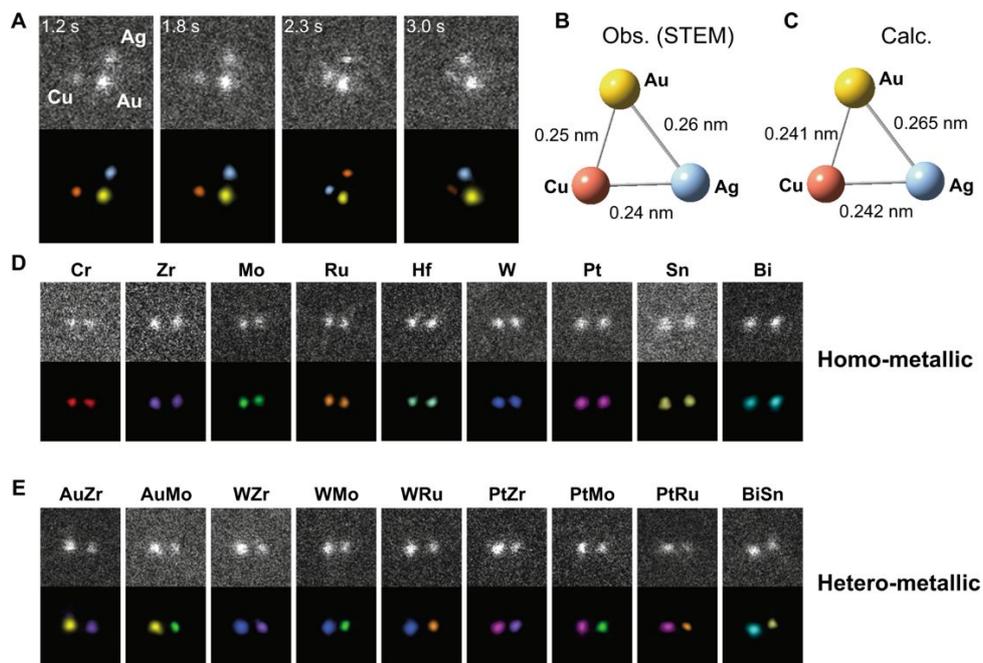


図2 Au-Ag-Cu 三量体の ADF-STEM スナップショット像。下の画像は上の画像に着色して作成した。各フレームの一边の実際の大きさは 1.22 nm である。B パネル(A)のスナップショットの結合距離を平均した Au-Ag-Cu 三量体の構造。C 真空中の Au-Ag-Cu 三量体の最適化された構造。D ホモメタルダイマー($Cr_2, Zr_2, Mo_2, Ru_2, Hf_2, W_2, Pt_2, Sn_2, Bi_2$)の ADF-STEM 像 E 異種金属二量体(AuZr, AuMo, WZr, WMo, WRu, PtZr, PtMo, PtRu, BiSn)の ADF-STEM 像。(D,E)については、上の画像は元のデータを示し、下の画像は電子散乱強度値に基づいて元素ごとに着色したものを示す。

また金属と酸化物のようなナノ粒子の中では絶対に混ざらない、異なる区分の材料であってもサブナノスケールで混合することを見出した。サブナノ粒子中の原子は電子顕微鏡観察中に絶えず移動し、安定な相分離ドメインを形成しない。混合の状態を理解するために、原子分解能の ADF-STEM 動画からすべての Pt 原子と Zr 原子の X-Y 座標を抽出し、Pt-Pt 結合、Zr-Zr 結合、Pt-Zr 結合の数を数えて統計量を求めた。異なる原子は異なる色でマークされ、自動画像処理によってその動きが追跡された。異なる原子間の距離を計算することで、化学結合の有無を決定した。例として PtZr SNP の場合、Pt 原子と Zr 原子間の距離は時間とともに変化した。異なる結合をカウントするプロセスは、観察された各原子の座標と明るさを抽出し、閾値で元素を識別するプログラムによって実行された。

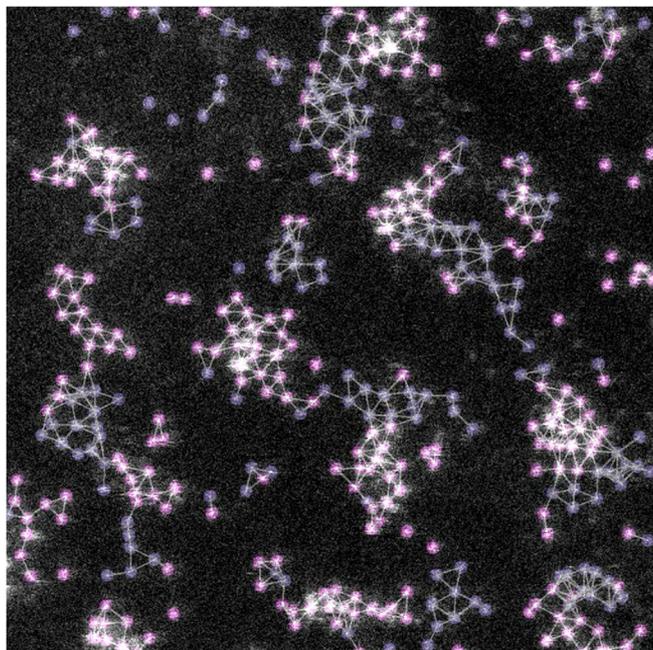


図3 白金-ジルコニアサブナノ粒子の ADF-STEM 動画スナップショット．解析結果をオーバーレイ表示してある．赤：白金原子，紫：ジルコニウム原子，原子間距離閾値 0.35nm 以下の近接ペアを結合と判定して線を引いている．

Pt-Zr 結合の存在は、ペア分布関数の結果に基づいて、距離が 0.35 nm より小さいと定義された． Pt 原子と Zr 原子が短距離秩序を持たずにランダムに混在していた場合、Pt-Zr : Pt-Pt : Zr-Zr の比は、 $N(\text{Pt})^2 : 2 N(\text{Pt})N(\text{Zr}) : N(\text{Zr})^2$ と $N(\text{Pt})$ と $N(\text{Zr})$ はそれぞれ Pt 原子と Zr 原子の数を表す． Pt 濃度が 67 % の場合、ランダム系における Pt-Pt, Pt-Zr, Zr-Zr の割合は、それぞれ約 44 %, 44 %, 11 % (4 : 4 : 1) となるはずである．しかし、今回の観察の結果、Pt-Zr の割合は経時的にわずかに変動するものの、約 25% で安定していた．サブナノメートル系では、Pt 原子と Zr 原子は、互いに対して大きな引力や斥力を示さない「規則的な溶液」に近かった．さらに、Pt 濃度と結合率の関係を調べたところ、Pt 濃度が増加すると、Pt-Zr の割合が最初に増加し、その後減少することがわかった．ドメインレベルで相分離した NP に比べて、SNP は依然として異種金属結合を形成することができた．したがって、このような異種金属結合が自発的に形成されることが、NP には見られない SNP の相乗効果の理由であると考えられる．

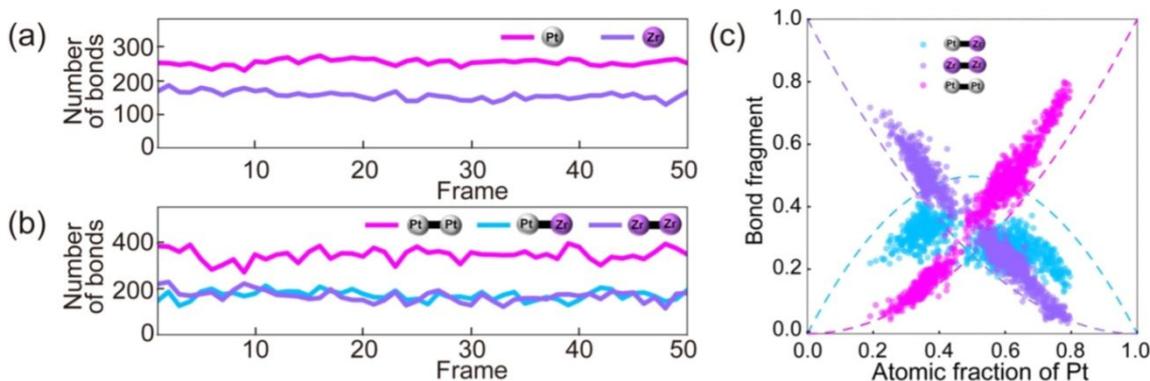


図4 白金-ジルコニアサブナノ粒子の ADF-STEM 動画の結合解析．a) 各フレームで見つかった Pt と Zr 原子の局所数．b) 各フレームで見つかった Pt-Pt, Pt-Zr, Zr-Zr 結合の局所数．点線は、同じ種と異なる種の間での結合形成にエンタルピーの差がないと仮定して、統計的に起こる各結合の割合を示す．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Inazu Minoru, Akada Yuji, Imaoka Takane, Hayashi Yoko, Takashima Chinami, Nakai Hiromi, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 13
2. 論文標題 Dynamic hetero-metallic bondings visualized by sequential atom imaging	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2968
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-022-30533-y	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zou Quan, Akada Yuji, Kuzume Akiyoshi, Yoshida Masataka, Imaoka Takane, Yamamoto Kimihisa	4. 巻 61
2. 論文標題 Alloying at a Subnanoscale Maximizes the Synergistic Effect on the Electrocatalytic Hydrogen Evolution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202209675
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202209675	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Takane Imaoka
2. 発表標題 Beyond Nanomaterials: The Science of Subnanometer Particles
3. 学会等名 IEEE NEMS 2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------