

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月25日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22510105

研究課題名（和文）金属クラスター・ナノ薄膜/酸化物の界面の環境変調その場観察

研究課題名（英文）In-situ observation of Nano-clusters and Nano-films / Oxides Interfaces under Varied Environments

研究代表者

田中 美代子（TANAKA MIYOKO）

独立行政法人物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・主幹研究員

研究者番号：50354329

研究成果の概要（和文）：超高真空透過型電子顕微鏡と走査トンネル顕微鏡を組み合わせたシステムを用い、SrTiO₃基板上に成長させたNiクラスターやナノ粒子、ナノ薄膜の構造、形態、界面構造、電気特性等を、環境を変化させながら観察した。クラスター・粒子のサイズにより、形態や界面構造が異なることや、電気特性が変化することが明らかとなった。また、酸素導入によりクラスターの形態・構造は変化するが、真空中で加熱することで復元可能であることや、電圧印可により電界誘起拡散現象が起こることを見いだした。

研究成果の概要（英文）：Ni clusters, particles and thin films grown on SrTiO₃ substrates were studied by ultrahigh vacuum transmission electron microscopy and scanning tunneling microscopy combined system. Their morphologies, structures, interface structures, and electric structures were observed under varied environments. It was found out that their morphologies, interface structures and electric structure change depending on their sizes. Also, their morphologies and structures change by oxygen annealing, but they can be retrieved by vacuum annealing. Field induced diffusion of Ni atoms was also observed by applying voltages in some cases.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：電子顕微鏡、ナノ材料解析・評価

1. 研究開始当初の背景

近年の高機能材料・デバイスには、金属/酸化物構造を利用したものが広く活用されている。電子・光エレクトロニクスはもとより、断熱皮膜や燃料電池、太陽電池、触媒等、様々な分野で重要な機能を担っており、その

性能向上にむけて数々の取り組みが行われている。このような金属/酸化物構造の特性に大きな影響を与えているファクターが、界面及びその近傍での酸素または酸素イオンの挙動である。固体酸化物燃料電池では、空気極/電解質界面における酸素分子のカソ

ード反応は電池の性能に直結している。またクラスター触媒では、金属クラスターと担持体界面の酸素空孔濃度が、触媒活性を左右する。従って、金属/酸化物界面構造の原子レベルでの解析と、その近傍での酸素の挙動や構造変化との関係、電子状態の変化を明らかにし、実際の材料やデバイス設計や劣化解析に役立てることは、極めて重要であった。

2. 研究の目的

本研究では、金属クラスター・ナノ薄膜/酸化物の界面構造を、超高真空から酸素分圧下、加熱や電圧印可等多彩な環境のもとで透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy:TEM) を用いて原子レベル観察し、酸化・還元・イオン化等の状況における界面構造の変化や挙動を解析することを目的としていた。TEM はナノ・原子レベルの構造観察や局所分析が行える極めて有力なツールであるが、試料作製に多くの工程が含まれるため、実試料の観察の際にはアーティファクト混入の恐れがつきまとう。本研究では、申請者が開発した UHV-TEM と走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy:STM),試料処理チャンバ等を連結した「超高真空複合評価システム」(UHV-TEM/STM システム,UTSICS)を用いるため、試料の作製から環境調整、観察及び分析をすべて一貫して装置内で行うことが可能で、この危険性は排除でき、アーティファクトの含まれない界面構造の詳細な観察が可能である。

3. 研究の方法

研究ではまず、超高真空環境下で清浄酸化物基板の上に金属クラスター・ナノ薄膜を作製し、理想的な状態での金属/酸化物界面の構造解析を行う。その後、徐々に酸素分圧を変化させ、また加熱や電圧印可を行い、界面構造や電子状態の変化を追う。

基板の清浄化確認や金属クラスターの表面及びトポグラフィ観察には、TEM の電子線回折及び STM 観察を併用する。クラスター・ナノ薄膜と酸化物基板との界面観察は、TEM 及び EELS を用いて行う。

順番としては、①TEM 清浄酸化物表面の作製、②金属クラスターの作製とその評価、③金属ナノ薄膜の作製とその評価、④酸化・還元雰囲気による界面構造変化の評価、と行った。なお、当初予定していた⑤雰囲気変化時の動的観察は、東日本大震災により電子顕微鏡が破損し、1年間復旧しなかったことにより、当該課題期間内に遂行することができなかった。

4. 研究成果

(1) TEM 清浄酸化物表面の作製

酸化物基板の清浄化には、一般的には高温大気中加熱やバッファードフッ酸等の溶液処理が行われる。電子顕微鏡試料は薄片化されており、また薄片化過程でワックス等のコンタミネーションが付着するため、清浄化は慎重に行わなくてはならない。

本研究では、期間当初に電子顕微鏡用薄膜試料を種々の環境下で加熱する「電子ビーム加熱装置」を導入し、UTSICS の超高真空チャンバに設置した。電子ビームの加速電圧やエミッション電流、フォーカスを変化させることにより、電子顕微鏡トランスベアレントの薄膜状態を保ちながら、表面コンタミネーションを除去し 1x1 または 2x2 の制御された表面状態を作製することができた。また <110>ファセット形成にはバッファードフッ酸処理が有効であった。図 1 には SrTiO₃(STO)の表面状態の制御を行った結果を図 1 に示す。SrTiO₃ の(110)(a)及び(100)面(b)を断面方向から観察したものであるが、どちらにも 1x1 の表面構造が現れており、効果的に清浄化が行われたことが分かる。

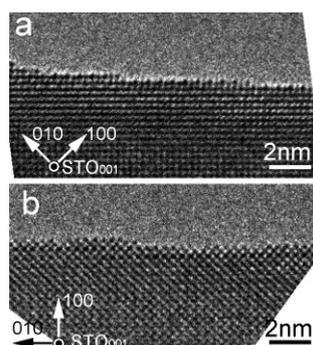


図 1 SrTiO₃ の TEM profile-view 像 a) (110) 面、b) (100)面。

(2) 金属クラスターの作製とその評価

これらの表面上に Ni 及び Pd 金属のクラスターを電子ビーム蒸着により作製し、基板エッジと基板界面を観察する profile-view 法、クラスターと基板を重ねて透過して観察する plan-view 法、及び STM により構造や形態を評価した。数 ML サイズのクラスターは、下地基板の格子定数に合わせて格子を変形させていたが、10ML サイズになるとエピタキシャルな成長が観察された。

Ni の蒸着量が 0.5 Å の時、直径 2nm、高さ 0.3nm 程度の均一なサイズのクラスターが形成されているのが STM 観察より分かった (図 2 a)。これらのクラスターは半金属的な特性を示した。蒸着量を 2 Å、10 Å と増やすにつれ、クラスターのサイズは不均一となっていき、また、金属的な特性を示すようにな

った。これらと同サイズのクラスターを TEM で profile 観察すると、2nm サイズクラスターの場合、STM と同じく高さ 0.3nm 程度でサイズが均一であることが確認できた (図 2b)。これらのクラスターの構造は、下地と部分的にコメンシユレイトなエピタキシャル成長しており、 $(100)\text{STO} // (110)\text{Ni}$, $[010]\text{STO} // [001]\text{Ni}$, という方位関係を持ち、10%程度の格子不整合が存在していた。

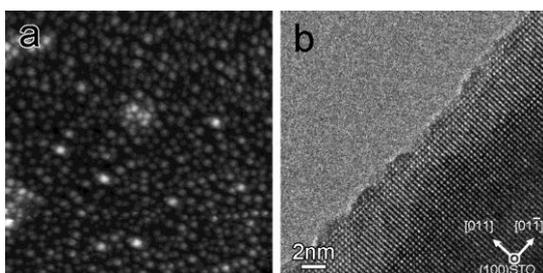


図 2 $\text{SrTiO}_3(001)$ 面上の Ni クラスター a) STM 像 (56.8nm \times 56.8nm, V:1.0V)、及び b) TEM 像。

一方、より大きなクラスターは cube-on-cube といわれるエピタキシャル関係を有しており、 $(100)\text{STO} // (100)\text{Ni}$, $[010]\text{STO} // [010]\text{Ni}$ という方位関係を持ち、インコメンシユレイトでリラックスしたものであった。

(3) 金属ナノ薄膜の作製とその評価

蒸着量を増やしていくと、粒子同士が接合し、膜へと成長した。元の粒子は各々がグレインとなり、互いに影響を及ぼし刃状転位を導入したり成長方位を微妙に歪ませたりしていた (図 3)。

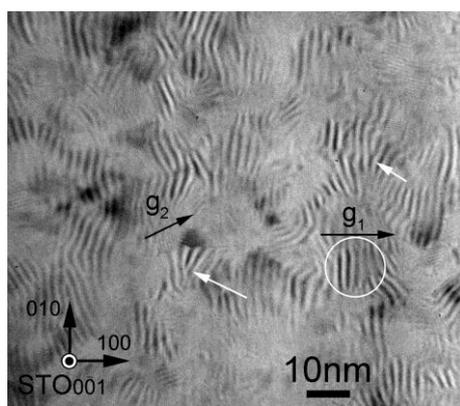


図 3 SrTiO_3 上 Ni 薄膜の TEM plan-view 像

これらのグレインに外部電圧を印可すると、クラスターには見られなかった顕著な変化が起こった。電圧中心に原子が集積する、いわゆる field-induced diffusion (FID)現象

が観察された。これは、Ni で観察されたのは初めてのケースである。Ni 上 Ni、及び STO 上 Ni の表面拡散係数の違いを反映していると考えられ、基板により強く結合しているクラスターの界面構造と、対応関係にあると考えられる。

(4) 酸化・還元雰囲気による界面構造変化の評価

これらのクラスター・粒子を、UTSICS の高真空チャンバに導入した「赤外線加熱装置」により、真空中及び酸素雰囲気下で加熱し構造や形態の変化を評価した。酸素雰囲気加熱を行うと、これらのクラスターはサイズ 10-20nm のナノ粒子へと変化した。これらの構造は、TEM 観察より NiO であり、基板とはインコメンシユレイトな関係にあると分かった。またこれらの粒子は、真空中で再加熱することにより金属的な性質へと戻り、酸化・還元過程を数回経ても同程度のサイズのまま存続することが明らかとなった。

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 7 件)

- ① M. Tanaka, "Growth behavior and field-induced diffusion of Ni clusters / particles on $\text{SrTiO}_3(001)$ observed by UHV-TEM/STM", Appl. Phys. A, 査読有、巻・頁未定 DOI:10.1007/s00339-013-7690-7
- ② M. Tanaka, "Structural and Morphological Study of Ni Clusters Deposited on SrTiO_3 Surfaces Studied by UHV-TEM/STM", e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 査読有、Vol. 10 (2012) 459-462
- ③ J. J. Xing, M. Takeguchi, M. Tanaka, and Y. Nakayama, "Redox of NiO thin film on YSZ(111) substrate", Surface and Interface Analysis 査読有、Vol. 44 (2012) 1483-1487
- ④ J. J. Xing, M. Takeguchi, M. Tanaka, and Y. Nakayama, "Reduction on a NiO thin film deposited by PLD on a single crystal YSZ (111) substrate", J. Materials Science 査読有、Vol. 47 (2012) 5254-5262
- ⑤ C. Wen, T. Nonomura, Y. Warashina, Y. Kubota, T. Nakamura, Y. Hayakawa, M. Tanaka, K. Isobe, and H. Tatsuoka, "Synthesis of single-phase polycrystalline Ca_2Si powder and sintered compacts", International Journal of Materials Research 査読有、

- Vol. 102 (2011) 401-405
- ⑥ Q. Yang, M. Tanaka, S. Liang, K. Ogino, H. Fujii, A. Ishida, and H. Tatsuoka, "Simple Synthesis of ZrO_2/SiO_x core/shell nanofibers using $ZrSi_2$ with gallium", Thin Solid Films 査読有、Vol. 519 (2011) 8538-8541
- ⑦ M. Tanaka, A. Teraoka, and M. Shimojo, "Adhesion of Ag atoms to In surface magic clusters on Si(111)- 7×7 studied by UHV-TEM/STM", Surf. Interf. Anal. 査読有、Vol. 42 (2010) 1520-1523

[学会発表] (計 6 件)

- ① 田中美代子, "SrTiO₃ 上 Ni クラスターのエピタキシーと特性評価" 2013 年秋季 第 73 回応用物理学学術講演会、松山市、2012/09/11-2012/09/14
- ② 田中美代子, "SrTiO₃ 上 Ni クラスターの形態及び構造観察" 顕微鏡学会第 68 回学術講演会、つくば市、2012/05/14-2012/05/16
- ③ 田中美代子, "UHV-TEM/STM による SrTiO₃ 上 Ni クラスターのその場観察" 2012 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会、新宿区、2012/03/15-2012/03-18
- ④ M. Tanaka, "In-situ Observation of Ni Clusters on Oxide Surfaces by UHV-TEM/STM", 6th International Symposium on Surface Science, Tokyo (Japan), 2011/12/11-2011/12/15
- ⑤ M. Tanaka and M. Takeguchi, "Si nano-dot formation in oxidized Si film by TEM electron beams", 1st Asia-Arab Sustainable Energy Forum, Nagoya (Japan), 2011/08/23-2011/08/26
- ⑥ 田中美代子, "SrTiO₃ 上金属クラスター／薄膜の観察" 顕微鏡学会第 67 回学術講演会、福岡市、2011/05/16-2011/05/18

[図書] (計 1 件)

- ① M. Shimojo, K. Mitsuishi, M. Takeguchi, M. Tanaka and K. Furuya, "Nanofabrication using electron beam-induced deposition techniques" Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology vol.17 (2011) 209-230

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 美代子 (MIYOKO TANAKA)

独立行政法人物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・主幹研究員

研究者番号 : 50354329

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし