

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

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：25106003

研究課題名(和文) ナノ機能元素解析のフロンティア開拓

研究課題名(英文) Frontier explorations in nanodopant analysis

研究代表者

柴田 直哉 (Shibata, Naoya)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：10376501

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 124,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、表面、界面、点欠陥などのナノ構造に局在し機能を発現するナノ機能元素の構造-機能相関を本質的に解明するため、その構造解析フロンティアを開拓した。具体的には最先端原子直視型走査透過型電子顕微鏡を更に高度化・定量化し、他班との連携研究に即応することによって、ナノ機能元素構造情報取得を行った。その結果、種々の酸化物、窒化物においてナノ機能元素の表面、粒界、転位、点欠陥における原子構造を解明することに成功した。また、粒界インフォマティクスとも呼ぶべき新たな手法開発にも成功した。

研究成果の概要(英文)：In this project, we explored new frontiers of nano-dopant analysis using atomic-resolution scanning transmission electron microscopy (STEM). By developing new STEM techniques and applying them to the characterization of nano-dopant structures on surfaces, grain boundaries, dislocations and point defects of oxides and nitrides, we have succeeded in obtaining new structural information of nano-dopants at atomic dimensions. These results are shared with other groups and used for understanding structure-property relationships of nano-dopants inside materials. In addition, we developed a new technique called "grain boundary informatics," which can predict stable grain boundary structures very efficiently using machine learning techniques.

研究分野：電子顕微鏡材料学

キーワード：機能元素 STEM 界面、粒界、表面、転位 その場観察

1. 研究開始当初の背景

結晶の表面、界面、点欠陥などのナノ構造はバルク結晶にはない特異な原子・電子構造を有し、材料特性発現の起源となる構造と考えられている。特に、これらナノ構造に局在し機能を発現するナノ機能元素は、わずかな量でも材料全体の特性をドラスティックに変化させる効果を有しており、資源に乏しい我が国において極めて重要な材料設計・開発指針になると考えられる。このようなナノ構造の機能発現メカニズムを根本的に明らかにすることができれば、これを積極的に応用した材料開発への道が必ず開ける。本研究提案であるナノ構造情報のフロンティア開拓では、ナノ構造と機能発現の相関性 (= ナノ構造情報) を科学的に解明し、その基礎知見を情報科学的手法と融合することにより、合理的な材料創製のための基盤学問体系を築くことを目的としている。このような学問体系が完成すれば、これまでの試行錯誤的な材料開発から材料科学に立脚した効率的な材料開発が可能になると考えられる。しかし、ナノ構造とその機能特性との一対一対応を図るためには、旧来の経験的・試行錯誤的な材料アプローチでは不十分であり、最先端のナノ計測手法と理論解析手法を高度に融合しなければならない。近年、電子顕微鏡技術に代表されるナノ計測手法は大きな進展を遂げ、いまや材料内部の原子 1 個 1 個を可視化するレベルにまで達している。また、本研究グループでは、これまで極めて困難であるとされてきた結晶中の軽元素原子を直接観察する走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 手法を開発し、材料局所領域の原子構造を完全決定する道を開いた。この手法により、原子番号最小の水素原子の直接観察も可能になっている。また、本研究グループでは STEM 法による原子レベルの電場を計測する手法を世界で初めて開発し、ナノ構造周囲のポテンシャル構造を直接解析できる可能性を見出している。

2. 研究の目的

そこで本計画研究では、1Å 以下の空間分解能を有する最先端原子直視型走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 法を駆使し、表面、界面、点欠陥などの局所ナノ構造に偏在するナノ機能元素の構造と機能の相関性を本質的に解

明するナノ機能元素解析のフロンティアを開拓する。さらに、共通物質を対象とした密接な共同研究を通じて、他班と一丸となって新しい材料科学の学問領域創出を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、最先端の原子分解能 STEM 法の更なる可能性を開拓し、即ナノ機能元素構造解析に応用することによって、ナノ機能元素構造と機能発現の相関性を本質的に解明し、次世代のナノ材料科学に必須のナノ構造情報を定量的に抽出することを目的としている。よって、いくつかの研究ユニットを立ち上げ、これを独立的に推進することで、全体目標に対する重要な要素研究結果の抽出を目指す。具体的には、原子分解能 STEM 観察法の定量化とナノ機能元素直接観察、ナノ構造その場観察手法の開発、他グループとのナノ構造連携研究を同時進行で行う。研究期間の後半には要素研究から得られた結果を統合し、他班と密接に連携しながらナノ構造情報の横断的抽出とナノ構造設計・作製のフィードバックサイクルを確立し、最終的な目標であるナノ材料科学の確立に資する。

4. 主な研究成果

以下に領域内研究において得られた主な研究成果を報告する。

表面ナノ機能元素構造の単原子スケール直接観察

Pt, Au などのナノ粒子を酸化物に担持した不均一触媒は様々な化学反応に活性であることが知られている。しかし、その詳細な界面構造、特に表面のどの原子サイトに貴金属原子が吸着しやすいのかに関しては、実験的な困難さから構造情報の取得が不可能であった。そこで、A01(ア)、A03(ケ)班と連携して、TiO₂ 上の Pt 単原子の直接観察を目指した研究を行い、Pt 原子が複数の表面サイトに安定吸着することを見出した(発表論文 15, Fig.1)。また、このようなサイトは A01(ア)班の第一原理計算結果から予測された安定吸着サイトと良く一致しているが、最安定サイトはこれまで考えられていなかった basal 酸素の空孔位置であることが明らかとなった。一方、同様に実験を行った Au 単原子の場合、bridging 酸素の空孔位置のみに吸着すること

が明らかとなった。つまり、同じ貴金属であっても Au と Pt では TiO_2 上の吸着位置に大きな違いがあることが明らかとなった。本研究成果は、Pt 原子がクラスターを形成し触媒活性を発現し始める初期過程を理解する上で極めて重要な構造情報であると考えられる。

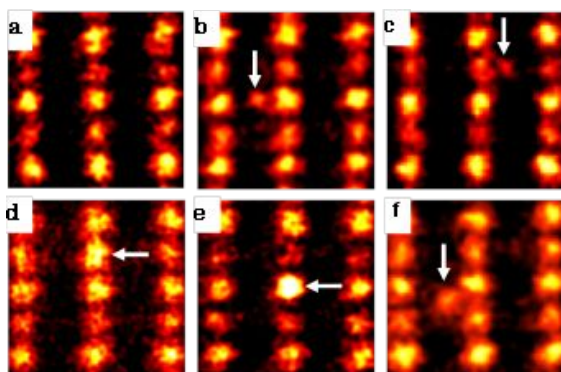


Fig.1: TiO_2 (110)表面に吸着した Pt 単原子の HAADF STEM 像。 a) Pt なし、b)-f) Pt 単原子の吸着位置を矢印で示す。Pt 単原子は複数の表面サイトに安定に吸着できることがわかる。

界面ナノ機能元素構造の直接観察による偏析メカニズムの解明

固体酸化物燃料電池の固体電解質として用いられるジルコニアにおいて、粒界の酸素イオン拡散抵抗低減が重要な課題である。本研究では、イットリア添加ジルコニア (Yttria-stabilized Zirconia: YSZ) 粒界の溶質偏析と粒界イオン伝導抵抗に関する根本的な理解を目指した研究を推進している。STEM-EDS 法を YSZ 双結晶に応用することにより、YSZ 粒界における Y 原子、O 原子の分布状態を系統的に解析し、 $\Sigma 3$ 粒界で Y が原子レベルで特異なサイトに溶質偏析することを見出している (発表論文 10 , Fig. 2)。また、この結果は A02(工)班のモンテカルロ計算と良く一致しており、粒界の特異な原子配位環境が Y 偏析構造と酸素空孔を規則化していることが明らかとなった。更に、他の高角粒界にも本手法を適用し、粒界における酸素濃度を STEM-EDS 定量マッピングした結果、高角粒界においては粒界において酸素濃度が上昇する傾向にあることが明らかとなった。この結果は、粒界における長距離の電気的相互作用が点欠陥の偏析現象に多大な影響を及ぼしていることを示唆しており、スペース

チャージ理論と整合する結果であると考えられる。これらの知見はジルコニアの粒界酸素イオン拡散を考える上で極めて重要な構造情報であると考えられる。

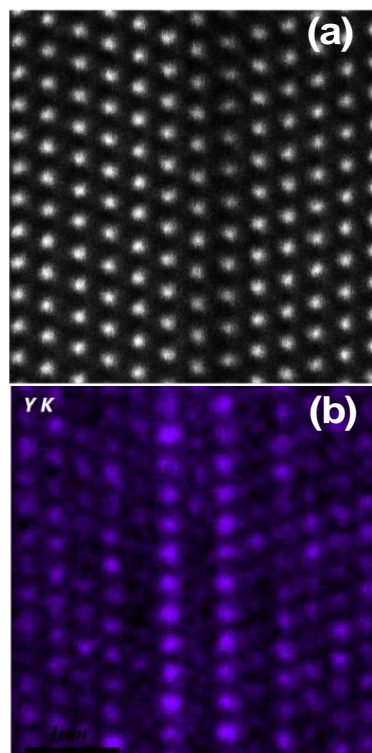


Fig.2: YSZ $\Sigma 3$ 粒界の HAADF 像及び Y の組成マッピング像

アルミナ粒界におけるナノ機能元素による拡散挙動制御

本研究では、TBC 応用時に重要となるポテンシャル勾配下におけるアルミナ被膜中物質移動現象の解明を目指し、A03(キ)班と連携して研究を推進した。本班では、アルミナ粒界の Al 拡散を効果的に阻害する Hf 機能元素が粒界でどのような原子・電子構造を形成するのかを原子分解能 STEM で直接観察した。その結果、Hf 原子は特定の原子サイトに規則的に偏析し、局所的なオーダー構造を形成することがわかった。また、粒界構造と粒界におけるバンドギャップとの相関を解明することを目的として、STEM-EELS による粒界バンドギャップの直接計測を試みた。その結果、粒界バンドギャップは粒内バンドギャップに比べて減少する傾向にあることを直接計測することに成功した。また、粒界局所構造の変化に伴い、粒界バンドギャップも大きく変化することが明らかとなった。これらの実験結果は、A03(キ)班の第一原理計算結果と良く整合する結果であり、粒界バンド

ギャップが変化することにより、粒界における点欠陥形成挙動が大きく変化することを示唆している。これらの知見はポテンシャル勾配下におけるアルミナ粒界拡散を理解する上で鍵となる構造情報であると考えられる。

BN 新規蛍光体中の希土類機能元素評価

本研究では、高分解能 STEM 及び EELS を用いて、BN, AlN 新規蛍光体中の希土類機能元素の直接観察を行っている。Fig.3 に、A02(オ)班により作製された Ce 添加 AlN 結晶の HAADF STEM 観察結果を示す(発表論文 14)。この像から Ce 原子は AlN 中の Al 原子サイトを置換する形で固溶していることがわかる。これらの結果は、A02(エ)班の第一原理計算結果とも整合し、BN, AlN 中の Ce 元素は特異なサイトを占有し、空孔を伴いながら安定化していることが明らかとなった。更に、HAADF STEM 像を極限的に定量評価することにより、試料の絶対厚みや試料奥行方向のどの位置に Ce が存在するのかまで原子レベルで決定できる可能性が示され、STEM による結晶中のナノ機能元素 3D 解析に新たな道筋を示した。

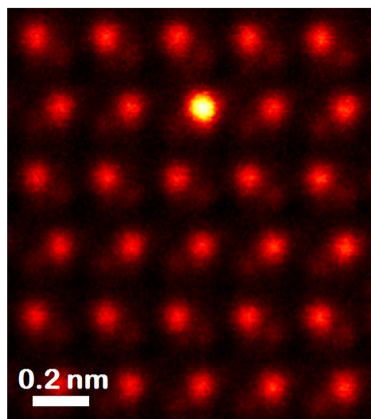


Fig.3: AlN 単結晶中に添加された Ce 単原子の HAADF STEM 像。

転位ナノ機能元素偏析メカニズムの解明

本研究では、A01(ア)班と共同でアルミナセラミックスへの不純物偏析現象に関するナノ構造情報の抽出を行った。Fig.4 はアルミナ basal 転位に偏析した各種元素を直接観察した HAADF STEM 像である(発表論文 2)。これまでの研究により、アルミナ basal 転位は上昇分解し、二つの部分転位とその間に積層欠陥を形成することが知られている。この

basal 転位に安定価数の異なる各種元素を添加すると、元素の価数状態(2 価、3 価、4 価)に強く依存して転位偏析挙動が大きく変化することが明らかとなった。このように、イオン結晶における転位偏析は、局所歪の効果に加えて電気的な相互作用が強く影響することが明らかとなった。このような転位偏析の構造情報取得はこれまで極めて困難であったが、本研究では最先端 STEM を駆使することで転位機能元素構造情報の取得に成功している。

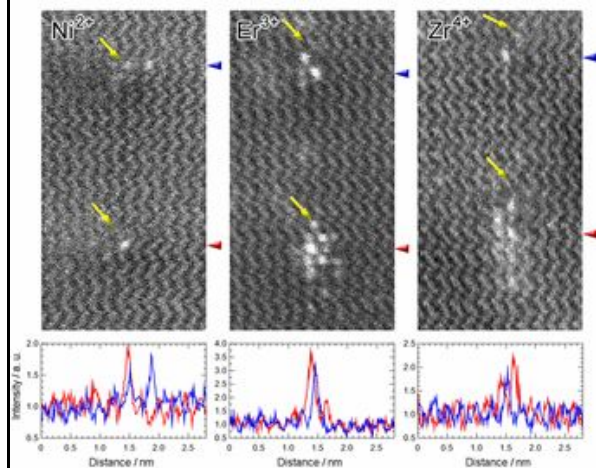


Fig.4: アルミナ basal 転位不純物偏析の HAADF STEM 観察結果。

粒界インフォマティクスの創出

複雑な粒界原子構造を効率的且つ正確に理論予測する手法として、粒界インフォマティクスとも呼ぶべき新たな手法開発を目指した。具体的には、仮想スクリーニングとベイズ最適化という 2 つの機械学習手法を活用して粒界構造を高速かつ正確に決定する手法の開発に成功した(発表論文 8)。この手法を用いることにより、これまで探索空間が大きすぎて計算が不可能であった結晶粒界の構造を網羅的に予測することが可能になり、結晶粒界を制御し、高性能且つ高機能な材料を開発するための重要な基礎・基盤技術を構築した。

以上のように、本研究では原子分解能 STEM をベースとして、ナノ機能元素解析手法の新たな可能性を切り拓き、種々の局所構造におけるナノ機能元素構造情報の取得に成功し、その構造情報を他班にフィードバックすることによって、ナノ構造 - 機能相関について多くの新たな知見を得た。

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 186 件)

1. N. Shibata, T. Seki, G. Sanchez-Santolino, S. D. Findlay, Y. Kohno, T. Matsumoto, R. Ishikawa and Y. Ikuhara, Electric field imaging of single atoms, *Nature Comm.* **8**, 15631 (2017). 査読あり, DOI: 10.1038/ncomms15631
2. E. Tochigi, Y. Kezuka, A. Nakamura, A. Nakamura, N. Shibata and Y. Ikuhara, Direct Observation of Impurity Segregation at Dislocation Cores in an Ionic Crystal, *Nano Lett.*, **17**, 2908-2912 (2017). 査読あり, DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b00115
3. S. Sasano, R. Ishikawa, I. Sugiyama, T. Higashi, T. Kimura, Y. H. Ikuhara, N. Shibata and Y. Ikuhara, Relative Li-ion mobility mapping in $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ polycrystalline by electron backscatter diffraction and electrochemical strain microscopy, *APEX*, **10**, (2017). 査読あり, DOI: 10.7567/APEX.10.061102
4. T. Miyata and T. Mizoguchi, Fabrication of thin TEM sample of ionic liquid for high-resolution ELNES measurements, *Ultramicrosc.*, **178**, 81-87 (2017). 査読あり, DOI: 10.1016/j.ultramic.2016.10.009
5. R. Ishikawa, Y. Shimbo, I. Sugiyama, N. R. Lugg, N. Shibata and Y. Ikuhara, Room-temperature dilute ferromagnetic dislocations in $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{TiO}_{3-\text{delta}}$, *Phys. Rev. B*, **96**, (2017). 査読あり, DOI: 10.1103/PhysRevB.96.024440
6. B. Feng, N. R. Lugg, A. Kumamoto, Y. Ikuhara and N. Shibata, Direct Observation of Oxygen Vacancy Distribution across Yttria-Stabilized Zirconia Grain Boundaries, *ACS Nano*, **11**, 11376-11382 (2017). 査読あり, DOI: 10.1021/acs.nano.7b05943
7. S. Kondo, T. Mitsuma, N. Shibata and Y. Ikuhara, Direct observation of individual dislocation interaction processes with grain boundaries, *Sci. Adv.*, **2**, e1501926 (2016). 査読あり, DOI: 10.1126/sciadv.1501926
8. S. Kiyohara, H. Oda, T. Miyata and T. Mizoguchi, Prediction of interface structures and energies via virtual screening, *Sci. Adv.*, **2**, e1600746 (2016). 査読あり, DOI: 10.1126/sciadv.1600746
9. B. Feng, I. Sugiyama, H. Hojo, H. Ohta, N. Shibata and Y. Ikuhara, Atomic structures and oxygen dynamics of CeO_2 grain boundaries, *Sci. Rep.*, **6**, 20288 (2016). 査読あり, DOI: 10.1038/srep20288
10. B. Feng, T. Yokoi, A. Kumamoto, M. Yoshiya, Y. Ikuhara and N. Shibata, Atomically ordered solute segregation behaviour in an oxide grain boundary, *Nature Comm.*, **7**, 11079 (2016). 査読あり, DOI: 10.1038/ncomms11079
11. R. Sun, Z. Wang, M. Saito, N. Shibata and Y. Ikuhara, Atomistic mechanisms of nonstoichiometry-induced twin boundary structural transformation in titanium dioxide, *Nature Comm.*, **6**, 7120 (2015). 査読あり, DOI: 10.1038/ncomms8120
12. C. Chen, Z. Wang, T. Kato, N. Shibata, T. Taniguchi and Y. Ikuhara, Misfit accommodation mechanism at the heterointerface between diamond and cubic boron nitride, *Nature Comm.* **6**, 6327 (2015). 査読あり, DOI: 10.1038/ncomms7327
13. N. R. Lugg, G. Kothleitner, N. Shibata and Y. Ikuhara, On the quantitiveness of EDS STEM, *Ultramicrosc.*, **151**, 150-159 (2015). 査読あり, DOI: 10.1016/j.ultramic.2014.11.029
14. R. Ishikawa, A. R. Lupini, F. Oba, S. D. Findlay, N. Shibata, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Hayashi, T. Sakai, I. Tanaka, Y. Ikuhara and S. J. Pennycook, Atomic Structure of Luminescent Centers in High-Efficiency Ce-doped w-AlN Single Crystal, *Sci. Rep.*, **4**, 3778 (2014). 査読あり, DOI: 10.1038/srep03778
15. 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_2 (110) Surfaces, *Nano Lett.* **14**, 134-138 (2014). 査読あり, DOI: 10.1021/nl403520c

[学会発表](計 484 件)

1. N. Shibata, “Atom-resolved differential phase contrast scanning transmission electron microscopy”, IAMNano 2017, Singapore, November 14, 2017, Invited.
2. T. Mizoguchi, “Materials Informatics for

Nanostructures”, The Association of East Asian Research Universities (AEARU) Advanced Materials Science Workshop 2017, Osaka Univ. Suita campus, Japan, November 1, 2017, Invited.

3. R. Ishikawa, “Direct Observation of Functional Point Defect Structures in Nitrides”, 8th International Workshop on Spinel Nitrides and Related Material, Rudesheim, Germany, September 8, 2016, invited.

4. E. Tochigi, A. Nakamura, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Ikuhara, “TEM study of dislocations and stacking faults in low-angle grain boundaries of alumina”, THERMEC2016, Graz, Austria, May 31, 2016, Invited.

5. R. Ishikawa, A. R. Lupini, S. D. Findlay, T. Taniguchi, S. J. Pennycook, “Quantitative Electron Microscopy and the Application by Single Electron Signals”, Microscopy and Microanalysis 2015, Portland, OR, USA, August 5, 2015, invited.

6. T. Mizoguchi, “Theoretical ELNES: Excitonic and Vibrational calculations”, Frontier of electron microscopy for materials science (FEMMS) 2015, Lake Tahoe, CA, USA, September 18, 2015, Invited.

7. N. Shibata, S.D. Findlay and Y. Ikuhara, “Atomic resolution scanning transmission electron microscopy with segmented annular all field detector”, Microscopy and Microanalysis 2014, Hartford, Connecticut, USA, August 5, 2014, Invited.

8. N. Shibata, “Development of an advanced scanning transmission electron microscope for material science research”, Millennium Science Forum Sir Martin Wood prize Lecture, Glasgow, UK, June 23, 2014, Invited.

9. N. Shibata, S. D. Findlay, and Y. Ikuhara, “Interface characterization by advanced STEM”, Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science 2013, Lorne, VIC, Australia, September 11, 2013, Invited.

10. T. Mizoguchi, “Identification and characterization of defects in functional materials: first principles calculation and STEM-EELS”, PACRIM-8, Waikoloa, Hawaii, USA, August 8, 2013, Invited.

{ 図書 } (計 3 件)

1. 溝口照康、一般社団法人 日本原子力学会、アクチノイド物性研究のための計算科学入門 第3章「第一原理計算の応用」2013、230

2. 溝口照康、講談社サイエンティック、XAFSの基礎と応用 第2章3節「XANESの電子状態論」、2017、351

3. T. Mizoguchi, S. Kiyohara, Y. Ikuhara and N. Shibata, Springer, Nanoinformatics Chapter 8, "Atomic-Scale Nanostructures by Advanced Electron Microscopy and Informatics", 2018, 298

{ その他 }

ホームページ等

<http://interface.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 柴田直哉 (SHIBATA NAOYA)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：10376501

(2) 研究分担者

溝口照康 (MIZOGUCHI TERUYASU)
東京大学・生産技術研究所・准教授
研究者番号：70422334

藤平哲也 (TOHEI TETSUYA)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号：00463878

栃木栄太 (TOCHIGI EITA)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：50709483

石川亮 (ISHIKAWA RYO)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：20734156
2014年度～2017年度

佐藤幸生 (SATO YUKIO)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：80581991
2013年度～2014年度

(3) 連携研究者

幾原雄一 (IKUHARA YUICHI)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：70192474

(4) 研究協力者 なし