

## 酸化物基板上金属クラスターの超高真空一貫評価

表界面構造・物性ユニット 電子顕微鏡グループ 田中 美代子

### 1. 背景・目的

酸化物基板上の金属薄膜・クラスターは、磁気薄膜や強誘電薄膜の電極やバッファ層、センサーの電極、触媒など工業的に広い応用範囲を持っている。中でもペロブスカイト系の材料をベースとした機能性材料の重要性は高く、この基板上に良好な金属膜やクラスターを得るために成長過程や構造変化の知見を得ることが要求されている。これら金属薄膜やクラスターの特性は、金属/酸化物界面の性質、すなわち構造や化学反応、形態的及び熱力学的安定性などに大きく依存する。

本研究では、酸化物基板として利用されている SrTiO<sub>3</sub>(STO)及びイットリア安定化ジルコニア(YSZ)等を選び、結晶方位や基板処理方法に応じた表面状態を詳しく解析した後、この上に数種類の金属クラスターを作製し、その形態や構造を評価した。これらの酸化物基板は最も研究が進められている酸化物材料の1つであり、高温超伝導薄膜のエピタキシャル成長基板や高温酸素センサ、触媒担持材等に用いられている他、固体酸化物燃料電池(SOFC)のインターコネクタ材等への応用も期待される。作製した金属クラスターはfccのNi及びbccのFeである。Niクラスターは触媒活性が高く、ガス合成や水蒸気改質、カーボンナノチューブ(CNT)生成の触媒としても期待されている[1]。また鉄クラスターも、水素化触媒や石炭液化反応、CNT生成等の幅広い触媒活性を有する[2]。またこれらの金属微粒子は、酸化物となった時も種々の触媒能を持つ。本研究では、金属クラスターの酸化還元時の挙動や、触媒活性が面方位に依存すること等に着目し、基板方位や表面処理方法による金属微粒子の構造・サイズ・形態や成長方位の制御の可能性、酸化還元時の変化等について調べた。

### 2. 研究成果

試料は STO の場合(001)、(110)、及び(111)基板等を切り出し、ディンプリング・イオンミリング、バッファードフッ酸処理をして作製した。これらを UHV チャンバー内に導入、電子ビームで約 1100K にて加熱後に金属蒸着を行った。試料は真空接続された超高真空タイプの電子顕微鏡(TEM)及びトンネル顕微鏡(STM)へ搬送し、TEM、STM 観察及び電子エネルギー損失分光(EELS)分析を行った。観察後、酸素雰囲気下加熱や真空中加熱(還元雰囲気)も行い、構造やモルフォロジー変化の再観察及び分析も行った。

STO 基板を UHV アニールすると、EELS の C 関連のピークが消失したことから、表面コンタミネーションはなくなったと考えられる[3]。TEM 及び TED 観察から、3種類の基板方位各々で 1x1 表面が形成されていた。STM 観察からは、1x1 構造の他、数種類の表面構造が確認できた。またアニールにより発生したと思われるナノサイズの表面欠陥が所々に見られた。

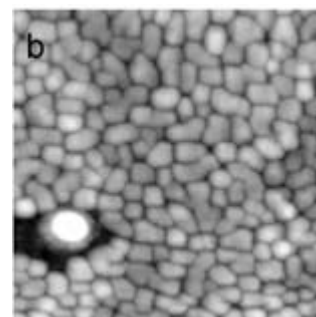
金属クラスターは各基板上で 2-5nm サイズで成長したが、その形態は基板方位により異なっていた。STO(001)上では正形状のものも多く見られ、またその辺は<100>または<110>に沿っていた。STO(110)上の場合、長形状あるいは六角形状のものも多く、長方形のもの辺は(001)

に沿っていた。STO(111)上では六角形状のものが多く、これらの辺は $\langle 110 \rangle$ に沿っていた。これらのことから、STO(001)上のは四角錐の上部を切り取った **truncated pyramid**、STO(110)上のは寄棟屋根状の **hut**、STO(111)上のは六角形状の **hexagon** の可能性が高かった。

これらの試料を TEM で平面観察し、基板とクラスターの方位関係を調べてみたところ、Ni の場合 STO(001)ではほとんど全てのクラスターが **cube-on-cube** の関係にあり[4]、STO(110)ではこれを 45 度傾斜した **rectangle-on-rectangle** の関係のものとその他のものが混在し、また STO(111)上では一部が **hexagonal-on-hexagonal** であることが分かった。一方 Fe の場合、格子定数が小さいことから Ni の場合のものを 45 度回転させた **cube-on-cube $45^\circ$** 等が形成されていた。各々の場合の格子ミスフィットは 4-9%であった。これらのことから、表面に 1x1 構造を作製した場合、RT 蒸着であっても熱平衡形に近い形態の微粒子が、表面形状をなぞるような界面配置で形成されることが分かった。

これらのクラスターを断面方向から観察し方位関係や形態について調べたところ、各場合においてエピタキシャル関係は平面 TEM のものと同様であること、また STM 観察から推察された **truncated pyramid**、**hut**、及び **hexagon** の形状を取っていることが分かった。ただし、表面エネルギーを考慮した **Winterbottom Construction**[5]をこれらにあてはめると Ni の場合クラスターの **Wulff** ポイントは界面近傍に位置していたが、Fe の場合は界面中に存在しており、クラスターの接合エネルギーを概算すると Fe の方がより強固に界面に付着していることが明らかとなった。このことは STM 試料上で STS 測定を行った際、Ni では電界誘起拡散現象(**field induced diffusion; FID**)[6]により探針位置付近に Ni 原子が集積するのが確認されたのに対し(図 1)、Fe ではこのような現象が見られなかったこととも対応する。

HV 中 900K でのアニール後、クラスターは凝集し粒子となった。 $-3\text{Pa}$  の酸素雰囲気中加熱、及び HV 加熱を繰り返したところ、粒子サイズは変わらないまま、高さのみが増減した。STS 測定から粒子の酸化還元が繰り返されていることが分かった。



Ni の FID 現象を示す STM 像。63.2nm<sup>2</sup>, Vs: 1.0V.

### 3. 展望

本研究により、試料表面の処理により界面構造や微粒子形状が制御できることが示された。今後イオンビーム等により作製した表面構造を基に粒子配置やサイズを制御する、また酸化-水素化還元反応が微粒子に与える影響を評価するなど、より実践的な展開を試みたい。

### 参考文献

- 1) J. Sun, C. Wu, F. Silly, A. A. Koós, F. Dillon, N. Grobert, and M. R. Castell, *Chem. Commun.* **49**, 3748 (2013).
- 2) R Hudson, G. Hamasaka, T. Osako, Y. M. A. Yamada, C-J. Li, Y. Uozumi and A. Moores, *Green Chem.* **15**, 2141 (2013).
- 3) M. Tanaka, *Appl. Surf. Sci.* **311**, 324 (2014).
- 4) T. Wagner, A. D. Polli, G. Richter, and H. Stanzick, *Z. Metallkd.* **92**, 701 (2001).
- 5) W. L. Winterbottom, *Acta Metall.* **15**, 303 (1967).
- 6) L. J. Whitman, J. A. Stroscio, R. A. Dragoset, and R. J. Celotta, *Science* **251**, 1206 (1991).