

# セラミック材料の単分子スパッタリング

北海道大学 大学院工学研究院応用物理学部門 山崎憲慈

## Single-Molecule-Sputtering of Ceramics

Kenji Yamazaki

Department of Applied Physics, Faculty of engineering, Hokkaido University

Pt や Au などの金属を単原子単位で分散可能なプラズマスパッタリングを応用し、セラミック材料を単分子単位で分散可能な手法の開発を目指した。スパッタリングは一般的に薄膜を形成する手法として知られているが、グラフェンを支持基板として用いることで単原子単位で分散可能であることをこれまでに示してきた。本研究では酸化物をスパッタリング可能な交流電源を備えた RF スパッタリング装置を使用し、TiO<sub>2</sub> のスパッタリングを行い、収差補正走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による観察を行ったところ、Ti 単原子に由来するコントラストが観察され、RF スパッタリングによっても極小単位でグラフェン上にスパッタリング可能であることを示した。

We developed a method for dispersing ceramic materials at the single-molecule level by applying plasma sputtering, which can disperse metals such as Pt and Au at the single-atom level. Although sputtering is commonly known as a method for forming thin films, we have previously demonstrated its capability to disperse materials at the single-atom level when using graphene as a supporting substrate. In this study, we utilized an RF sputtering apparatus equipped with an oxide-sputtering-capable alternating current power supply to perform sputtering of TiO<sub>2</sub>. Observation using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM) revealed contrast originating from single Ti atoms, demonstrating that sputtering of TiO<sub>2</sub> at the atomic level onto graphene is achievable via RF sputtering.

### 1. はじめに

バルク結晶からナノ粒子、単原子へと極限まで微細化した場合、量子サイズ効果によってバルクでは発現しない機能が付与されることが知られている。金属単原子の場合には「単原子触媒」「単原子触媒」として次世代の触媒材料として注目が集まっている [1]。単原子分散体の作製手法は作製の選択性に優れる気相プロセス、スループットに優れる溶液プロセスの両方が盛んに研究されているが、その一つにプラズマスパッタリングによる単原子形成手法があり、グラフェン表面へ選択率 99 パーセント以上の白金 (Pt) 単原子分散体の作製に成功している [2]。プラズマスパッタリングはターゲット材料と試料間に高電圧を印加し、雰囲気中のプラズマ化ガスがターゲットに衝突することでターゲット材料を試料にスパッタする手法であるため、ターゲットを変更すれば種々の元素をスパッタリング可能である。直流電源では導電性物質のみがスパッタリング可能だが、交流電源を使用した

RF スパッタリングであれば酸化物等の誘電体もスパッタリング可能なので、セラミック材料の単分子スパッタリングの実現を目的とした。金属単原子の場合には支持材料のグラフェンとの結合により単原子状態を維持しやすいことが分かっているので、本研究においてもグラフェン上へのスパッタリングを行った。

## 2. 実験方法

化学気相成長(CVD)装置によって単層グラフェンを銅箔上に作成後、PMMAなどのポリマーを使用しない方法によりTEMグリッドに転写した[3]。RFスパッタリング装置は北海道大学に共用施設として整備されている菅製作所製SSP1000, SSP3000を使用し、TiO<sub>2</sub>のスパッタリングを行った。観察は、収差補正電子顕微鏡であるJEM-ARM200Fを加速電圧80kVで使用した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 軽元素単原子の同定

図1にグラフェン表面にPt単原子を分散させた試料のSTEM観察結果を示すが、金属単原子の観察の場合、支持基板のグラフェン(炭素)と原子番号の大きく異なるPtでは電子線の散乱度合いが異なるので、STEM実像の像コントラストによってPt単原子の同定が容易に可能である。金属酸化物の観察をする場合は金属元素に加えて炭素と原子番号が2しか変わらない酸素のイメージングもする必要があるので、セラミック材料の単分子形成と並行して、グラフェン内に存在する軽元素(窒素、酸素)のイメージング手法の開発を行った。グラフェン内軽元素のイメージングをするにあたり、酸化グラフェンを用いた。酸化グラフェンとは、グラフェンに酸素含有基が多数結合した薄膜材料である。その含有基は-OH(ヒドロキシ基)、C-O-C(エポキシ基)-COOH(カルボキシ基)など様々であることがXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy: X線光電子分光)やNMR(Nuclear Magnetic Resonance: 核磁気共鳴)の解析結果から判断されており、それらがどのようにグラフェンと結合しているかなどは不明であるが、グラフェンの骨格に酸素が導入されていると考えられている材料である。図2に酸化グラフェンのHAADF-STEM像を示す。酸化グラフェン膜の積層数に応じてコントラストが異なり、一番コントラストの暗い領域は単層の酸化グラフェンであり、六員環構造が観察できた。実像のコントラストを解析して酸化グラフェン内の酸素と炭素を見分けるのは難しかったので、元素分析可能な分光法を用いてグラフェン内酸素単原子の検出を目指した。元素の種類を判別できる方法として、エネルギー分散型X線分析法(EDX)に比べて感度が非常に大きい分光測定手法である電

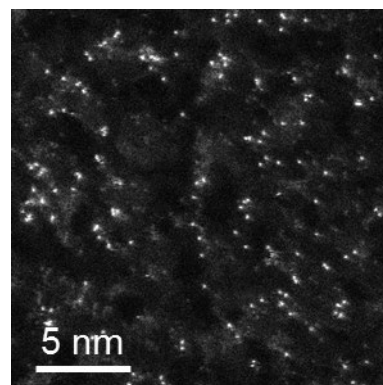


図1. Pt単原子の分散例  
輝点がそれぞれPt単原子であり、グラフェン上にそれぞれ孤立して分散している。

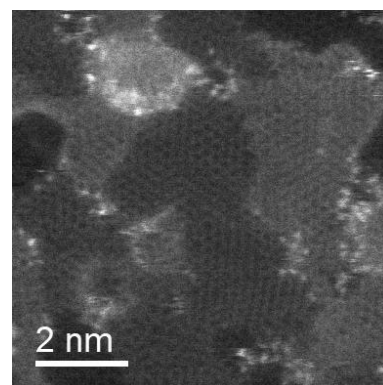


図2. 酸化グラフェンのHAADF-STEM像

子エネルギー損失分光法(EELS)がある。これまでに報告者はEELS測定の実験条件を最適化し、EELS測定と同時に取得したSTEM像のコントラストも詳しく解析することで、窒素ドーピンググラフェン中の窒素(原子番号:7)と炭素の原子配置を明らかにした実績があり[2]、同様の手法を用いて酸素の検出を行った。測定領域・パラメータを変えながらADF像とEELスペクトルを取得し、原子を配置できるADF像や観察する試料に存在する元素の種類がわかるEELスペクトルを取得できるように計測条件を最適化することを目指して実験を行った。図3にEELスペクトルの測定結果の例を示す。原子1個から2個が入る $4\text{\AA} \times 4\text{\AA}$ の領域において酸素に由来するピークを検出することができた。測定領域の設定、電子線の照射時間等の測定条件を変えながら実験を行い、原子分解能を維持しながら酸化グラフェンをSTEMで観察して炭素原子の六員環を観察することと、ADF-STEM法でADF像と同時に取得したEELスペクトルを解析して酸素原子が1~2個含まれる範囲内で酸素原子を検出してピーク位置の違いから酸素含有基の種類を判別することができた。しかし、炭素原子の六員環が観察できる条件で入手したEELスペクトルを解析して酸素原子を検出することはできなかつたため、酸化グラフェン内の酸素の位置を特定することはできなかつた。原子配置を行うことができなかった。六員環の観測と酸素単原子の検出を両立させるためには、さらなる観察条件の改善が必要である。1~2原子分の酸素を検出することは出来ないので、この実験条件を参考にして $\text{TiO}_2$ をスパッタリングしたサンプルの観察を行った。

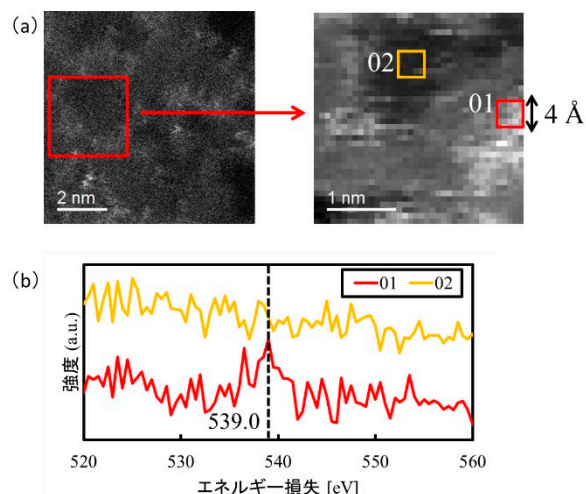


図3. EELSによる酸化グラフェン内酸素の検出結果(a) EELS取得範囲のSTEM像(b)範囲内のEELスペクトル

### 3.2 $\text{TiO}_2$ 分散体の観察結果

グラフェンへの $\text{TiO}_2$ スパッタリング後にSTEM観察した結果を図4に示す。STEM観察の倍率は2000万倍であり、各ピクセルの電子線照射時間は $3.3\mu\text{s}/\text{pixel}$ である。画像のサイズは $1024 \times 1024\text{pixel}$ である。一部でTiに由来する単原子のコントラストが得られ、スパッタリングによってTiが単原子単位で分散可能であることが分かった。先行研究ではPtを単原子単位で分散させたが、Ptの場合よりもグラフェン上をTi単原子が動きやすいことが分かった。図4は8秒ごとの同一視野連続画像であるが、Ti単原子がグラフェン表面を動き回っていることがわかる。単原子のフレーム間での移動距離を解析した結果、グラフェンの六員環を構成する炭素原子間の最接近距離( $1.4\text{\AA}$ )よりも小さいものが60%近くあったが、残りの40%は大きな移動距離を示した。単原子の移動は電子線照射によるものだと考えられ、移動距離が大きい場合にはEELSスペクトルの取得が難しくなるため、電子線照射の影響を低減できる方法を模索し、窒素ドーピンググラフェンを用いることで運動が妨げられたことが分かった[3]。Tiが酸化物であることを示すためにTi単原子周辺のEELSスペクトルを取得した結果を図5に示す。電子線の照射によってグラフェン面内

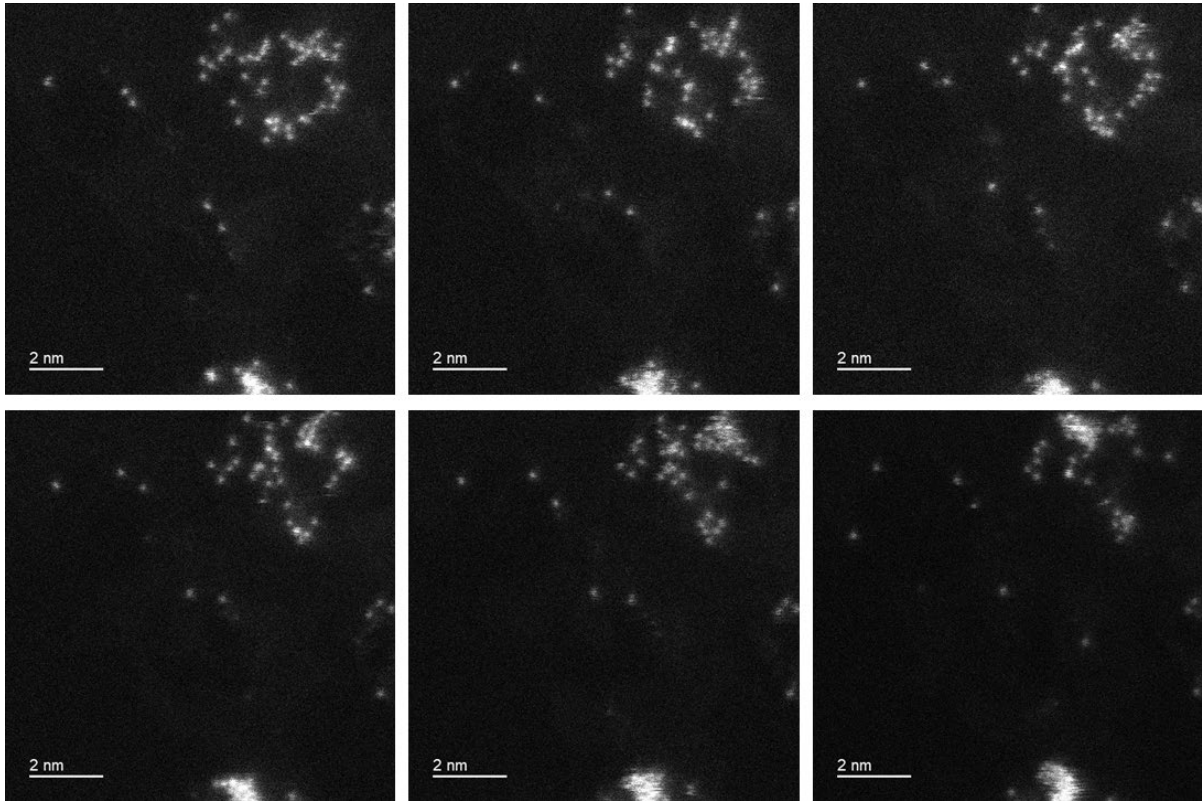


図4. グラフェンへのTiO<sub>2</sub>スパッタリング後STEM像。8秒ごとの連続写真を掲載。

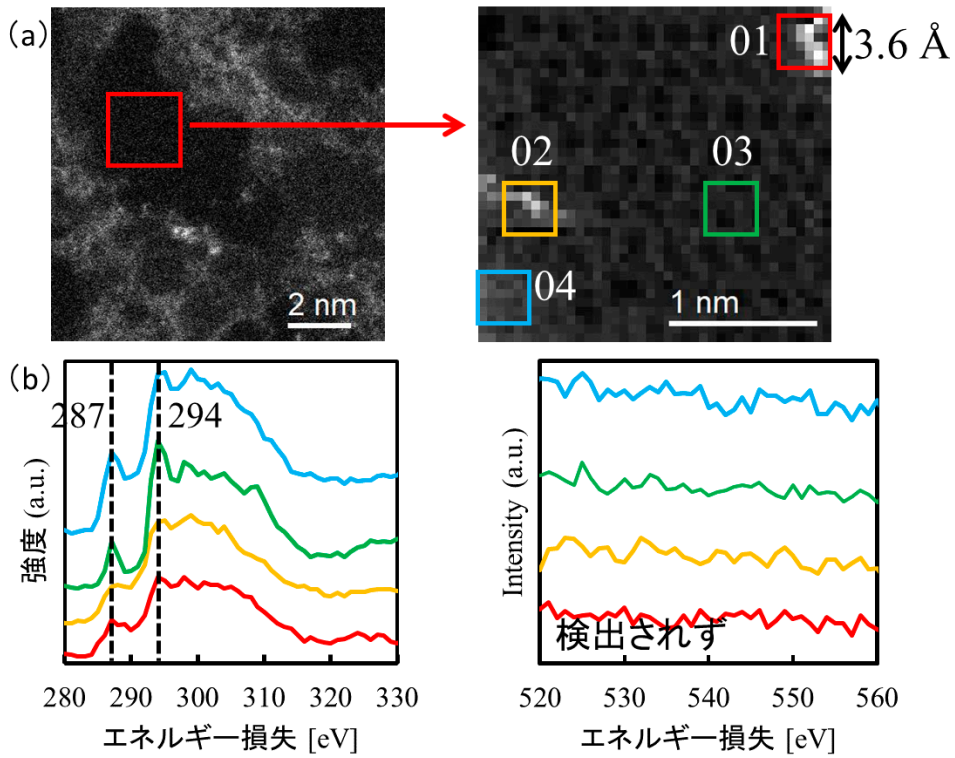


図5. EELSによるTi単原子周辺の酸素の検出結果(a)EELS取得範囲のSTEM像(b)範囲内のEELスペクトル

を拡散する Ti 単原子の EELS スペクトルを取得するのは難しかったが、一部の測定では測定視野内に Ti 単原子をおさめることができた。しかしながら EELS スペクトルによって酸素原子(530 eV 付近)は検出できなかった。炭素原子の EELS スペクトル(270~290 eV 付近)も解析したが、Ti の存在によってピーク形状が変化するという特徴を得ることができず、Ti 単原子がどのようにグラフェン内で結合しているか、酸化物であるかを明らかにすることはできなかった。

#### 4. まとめ

本研究では酸化物をスパッタリング可能な交流電源を備えた RF スパッタリング装置を使用し、TiO<sub>2</sub> の単分子分散体の作製と電子状態観測をめざした。収差補正 STEM による観察を行った結果 Ti 単原子由来のコントラストが得られ、Ti が単原子単位でスパッタリングされていることを示した。Ti 周辺の元素分析を行ったが、酸素の存在は確認できず酸化物として存在しているかを明らかにすることが今後の課題である。

#### 5. 謝辞

本研究は令和 3 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行いました。本申請課題は新奇材料を実現するという挑戦的な課題でありましたが、チャレンジの機会を与えて頂いた本助成会に感謝申し上げます。

#### 6. 参考文献

- [1] S. Liang, et al., Chem. Cat. Chem. 7 (2015) 2559.
- [2] R. Sugimoto, Y. Segawa, A. Suzuta, Y. Kunisada, T. Uchida, K. Yamazaki, and K. Gohara, J. Phys. Chem. C, 125 (2021) 2900.
- [3] A. Suzuta, K. Yamazaki, K. Gohara, and T. Uchida, J. Phys. Chem. C, 126 (2022) 12780.