



Title	非接触原子間力顕微鏡によるCeO <sub>2</sub> (111)表面の低温観察
Author(s)	山田, 雄作; 石山, 敦; 蔦田, 尚久 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 2008, 141, p. 1-5
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/12569">https://hdl.handle.net/11094/12569</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 非接触原子間力顕微鏡による CeO<sub>2</sub>(111)表面の低温観察

工学研究科 山田 雄作、石山 敦、蔦田 尚久、

Oscar Custance、森田 清三（内線7763）

オスナブルク大学 Stefan Torbrugge、Michael Reichling

## 1 研究背景・目的

環境への負荷低減が盛んに叫ばれる近年、自動車の排ガスに対するクリーン化の要求は高まりつつある。そうした要求に応えるため、ハイブリッドエンジンやディーゼルエンジンなどのエンジンの改良と共に、炭化水素、一酸化炭素、及び窒素酸化物の三成分を同時除去する三元触媒の高機能化が進められている。しかし三成分を除去するための反応が効率よく進行するためには三元触媒上における酸素濃度を適正な範囲に保つ必要がある。酸化セリウム（CeO<sub>2</sub>）は酸素過剰条件では酸素を吸蔵し、逆に酸素不足条件では酸素を放出するという、三元触媒動作雰囲気における酸素貯蔵機能を有する助触媒として期待されている<sup>[1]</sup>。こうした機能の発現にはCeイオンの3価と4価間の可逆的な酸化還元反応が必要であり、この反応は触媒表面で起こることからCeO<sub>2</sub>表面の状態、特に酸素貯蔵機能に直接的に関係する表面の酸素欠陥についてより深い理解が求められているため、本研究では非接触原子間力顕微鏡（NC-AFM）を用いてCeO<sub>2</sub>(111)表面の観察を低温（80K）環境下で行った。

## 2 NC-AFM

原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope: AFM）は探針・試料間に働く力を検出することによって表面観察を行う走査型プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscope: SPM）であり、走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope: STM）とは異なり絶縁体表面も容易に観察できる。また、1991年にAlbrechtらによって考案された周波数変調検出方式を用いたAFMは探針・試料間に働くnNレベルの微弱な引力相互作用をカンチレバーの共振周波数の変化（周波数シフト）によって検出することにより試料の表面を観察するものであり、接触による探針及び試料の破壊を避けることが出来るため非接触AFM（Non-contact AFM: NC-AFM）と呼ばれる。このNC-AFMを用いて1995年にSi(111)(7x7)表面上で原子スケール観察が初めて成され、それ以降も半導体のみならず金属や絶縁体表面上の原子スケール観察の報告も多数されている。2002年には福井らによりNC-

AFMを用いた $\text{CeO}_2(111)$ 表面の原子スケール観察も報告されており、第一層酸素欠陥の特徴や吸着物についても研究されるようになってきている。しかし、第三層酸素欠陥の形成や安定性については未解明な部分が多い。

そこで本研究ではNC-AFMを用いた $\text{CeO}_2(111)$ 表面の観察を低温環境下(80K)で行い、 $\text{CeO}_2(111)$ 表面における酸素欠陥に関する研究を行った。一般に、低温環境下でのNC-AFM観察は次のような利点がある。

- ・ 探針 - 試料間の熱ドリフトが小さくなるため、高精度な位置制御ができる。
- ・ カンチレバーの周波数ノイズが温度と共に減少するため、高分解能を得ることができる。
- ・ 室温環境下と比べてカンチレバーのQ値が上昇し、周波数変化の検出感度が向上する。

また原子分解能を有するカンチレバーのエネルギー散逸像は低温環境下において観測されやすいことが理論的に予想されており、このことも低温環境下で実験を行う動機の1つである。

### 3 研究結果

$\text{CeO}_2(111)$ 表面において観察された、2種類の典型的な欠陥と思われる凹凸像を示す(図1(a)、(b))。図1(a)においては、暗点を中心としてその周りに他の輝点よりも明るく画像化されている輝点が6つ見られる。またこの6つ輝点はそれぞれ3つの対を作っているように見受けられる。一方、図1(b)においては三角形形状に位置した他の輝点よりも明るい輝点が見られる。それぞれの凹凸像において他の輝点よりも明るく画像化されている輝点の上でラインプロファイルを取ると、図1(a)の場合では約10pm高く(図1(c))、図1(b)の場合では約20pm高く(図1(d))画像化されていることがわかった。

第一原理計算の結果<sup>[2]</sup>によると、第一層に位置する $\text{O}^{2-}$ が抜けた場合、余剰な2つの電子は第二層に位置する3つの $\text{Ce}^{4+}$ の内の2つに局在するため、その2つの $\text{Ce}^{4+}$ は $\text{Ce}^{3+}$ となるとされる。結果、欠陥の周りに位置する6つの $\text{O}^{2-}$ は垂直方向に関しては9pm高くなるように、また水平方向に関しては第二層目の $\text{Ce}^{4+}$ と $\text{Ce}^{3+}$ を挟んで位置する $\text{O}^{2-}$  -  $\text{O}^{2-}$ 間の距離が21pm増大することで3つの対を作るように緩和するとされている。このモデル図を図1(e)に示す。

また同様に、第三層に位置する $\text{O}^{2-}$ が抜けた場合、余剰な2つの電子は第二層に位置する3つの $\text{Ce}^{4+}$ の内の2つに局在するため、その2つの $\text{Ce}^{4+}$ は $\text{Ce}^{3+}$ となるとされる。その結果、欠陥から二番目に近い第一層の $\text{O}^{2-}$ が垂直方向に19pm緩和するとされており、このモデル図を図1(f)に示す。

この理論計算と比較することにより、図1(a)は第一層酸素欠陥、図1(b)は第三層酸素欠陥を画

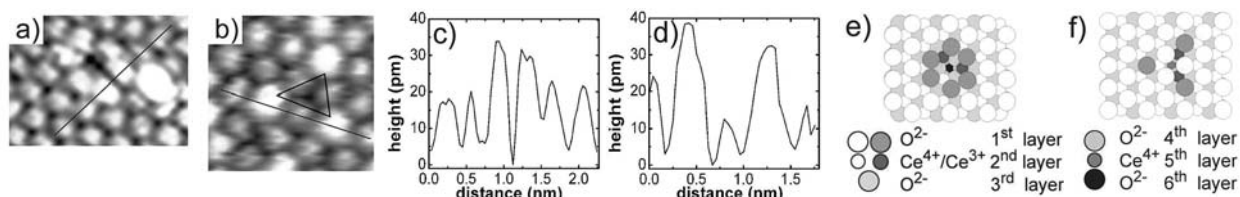


図1.(a)(b) 典型的な2種類の欠陥の凹凸像, (c)(d) はそれぞれ(a)(b)における周辺のイオンの緩和量をラインプロファイルで表したものの。(e) は第一層酸素欠陥、(f) は第三層酸素欠陥のモデル図であり濃い灰色で示された $\text{O}^{2-}$ は垂直方向に緩和した $\text{O}^{2-}$ である。

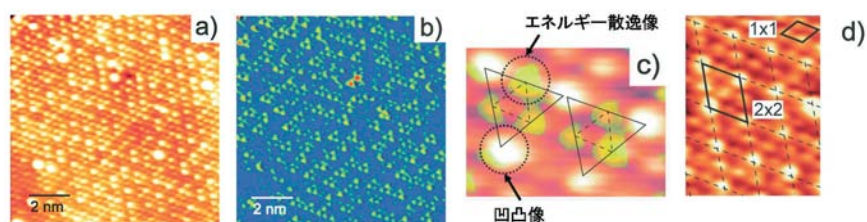


図 2 . 第三層酸素欠陥が多く分布するCeO<sub>2</sub>(111) 表面の原子分解能観察結果。(a) 凹凸像、(b) エネルギー散逸像 (  $f=37.4\text{Hz}$ ,  $A=5.1\text{nm}$ ,  $f_0=172207.2\text{Hz}$ ,  $Q\sim 194000$ ,  $V_s=-1.0\text{V}$  ) (c) は (a) (b) の一部を拡大し重ね合わせたものである。また、第三層酸素欠陥が多く分布するCeO<sub>2</sub>(111) 表面では(2x2)再構成表面のような凹凸像 (d) が得られることがある。

像化したものだと考えられる。同時に、どちらの凹凸像においても画像化されている輝点はO<sup>2-</sup>であると考えられる。またこのNC-AFMによる欠陥の凹凸像は、STMによって観察された欠陥の凹凸像<sup>[3]</sup>とも良い適合を示した。

次にエネルギー散逸像を用いることによって第三層酸素欠陥の正確な位置を知ることができることを示す。図2(a)に第三層酸素欠陥が多く分布しているテラスの凹凸像を示す。図2(b)に、凹凸像と同時に測定したエネルギー散逸像を示す。このエネルギー散逸像において、凹凸像である図2(a)で見られる三角形の突起とは逆方向を向く隣接する三角形の像が見られた。このことについて詳しく調べるために、この一部分を拡大し凹凸像とエネルギー散逸像を重ね合わせたものを図2(c)に示す。これにより、凹凸像において三角形に位置するO<sup>2-</sup>突起の内側に位置する3つのO<sup>2-</sup>上から他のO<sup>2-</sup>上よりも大きいエネルギー散逸信号が得られることがわかった。図2(b)のような原子分解能を持つエネルギー散逸像の起源は、表面原子が垂直方向に緩和することによるものとされる<sup>[4,5]</sup>。よって第三層酸素欠陥上において三角形のO<sup>2-</sup>の内側に位置する3つのO<sup>2-</sup>上で大きいエネルギー散逸信号が見られることは、この内側の3つのO<sup>2-</sup>は他のO<sup>2-</sup>よりも第二層目との結合が弱いと考えられる。

第三層酸素欠陥が多く存在する表面では凹凸像において見かけ上(2x2)再構成表面のように見えることがあり(図2(d))、どこに欠陥が存在するのか凹凸像で判断することが非常に困難であるが、同時に取得したエネルギー散逸像と比較することで、欠陥の位置を特定することが可能となる。つまり、隣接した三角形のエネルギー散逸像が見られる場合、その中心に第三層酸素欠陥は存在すると言える。この事実を踏まえて、図2(a)(b)における第三層酸素欠陥や吸着物の位置を表したものが図3(a)(b)である。

図3で示すエネルギー散逸像から、第三層酸素欠陥は線状に“間”を取って配置し、密集して存在しないことがわかった。(111)面の同一層において最近接のO<sup>2-</sup>-O<sup>2-</sup>間距離は0.382nmであるが、この距離で近接する第三層酸素欠陥は本研究において1つも確認され

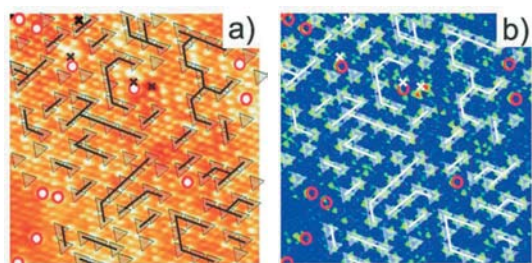


図 3 . (a) (b) 図 2 における欠陥の正確な位置を表した凹凸像 (a) とエネルギー散逸像 (b)。図中において、第三層酸素欠陥は三角で、吸着物は円で位置を示している。また線状配置を取っていると思われる欠陥は線で示している。



ず最も小さい欠陥距離は0.382nmの2倍であり、つまり第三層酸素欠陥は必ず“間”を空けて存在することが確認され、しかもそれが線状のパターンを取ることが図3からわかった。このような線状パターンに関しては、構成原子間における短距離力のバランスが形状を決定するSn/Si(111)3×3モザイク相などの不均一半導體表面においても似たような線状パターンが見られ<sup>[6]</sup>、CeO<sub>2</sub>(111)表面においても第三層酸素欠陥の形成には構成原子による何らかの相互作用があることを示唆している。

こうした第三層酸素欠陥の局所的な線状配置の詳細を図4に示す。図4(a)は凹凸像、図4(b)は凹凸像と同時に測定したエネルギー散逸像である。凹凸像から判断すると図4(b)において円状の点線で表した箇所にも一見第三層酸素欠陥があるように見られる。しかしエネルギー散逸像から判断すると、2

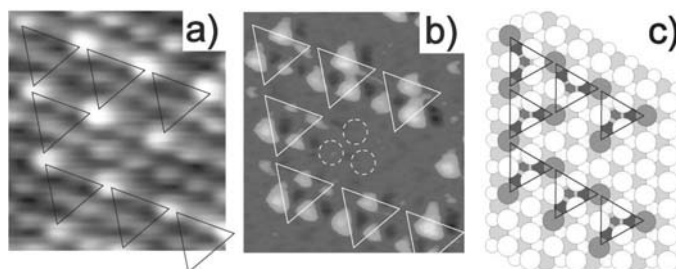


図4．図3で見られた線状欠陥の拡大図。(a)が凹凸像、(b)がエネルギー散逸像。(c)はこの線状欠陥のモデル図。

つの線状欠陥に挟まれる形で見かけ上凹凸像ではそう見えるのであり、この場所に欠陥は存在しないと考えられる。このようなこともエネルギー散逸像から第三層酸素欠陥の位置を正確に決定できる可能性を示す実例の1つである。

また図4(a),(b)に対応したモデル図を図4(c)に示す。このモデルは、最表面のO<sup>2-</sup>突起の下に隣接した3つのセリウムイオンの内、2つがCe<sup>4+</sup>、残る1つがCe<sup>3+</sup>となっていることを示している。ほとんどの線状欠陥においても、最表面のO<sup>2-</sup>突起の下に隣接しているのは2つのCe<sup>4+</sup>と残1つのCe<sup>3+</sup>であると考えられる。図3のように第三層酸素欠陥が多く分布している表面において、孤立して存在する第三層酸素欠陥は線状欠陥の約15%しか存在せず、また全てのO<sup>2-</sup>突起の内、O<sup>2-</sup>突起の下に2つのCe<sup>4+</sup>と1つのCe<sup>3+</sup>が隣接していると思われるケースは92%であった。

何故このようなことが起こるのか、本研究の結果を踏まえて1つの仮説を立てて考えてみる。第三層酸素欠陥によって生じた余剰な2つの電子は局在し、欠陥に最も近い3つのCe<sup>4+</sup>の内2つがCe<sup>3+</sup>となる。このことにより第三層酸素欠陥による3つのO<sup>2-</sup>突起の内、2つのO<sup>2-</sup>突起に最も近いセリウムイオンはCe<sup>4+</sup>が2つとCe<sup>3+</sup>が1つであり、残る1つのO<sup>2-</sup>突起に最も近いセリウムイオンは全てCe<sup>4+</sup>である。ここで、O<sup>2-</sup>突起が2つのCe<sup>4+</sup>と1つのCe<sup>3+</sup>に囲まれた状態が最も安定であると仮定する<sup>[7]</sup>。そうすると、3つのCe<sup>4+</sup>に囲まれたO<sup>2-</sup>突起はより不安定な構造であることになるが、その3つのCe<sup>4+</sup>に囲まれたO<sup>2-</sup>突起の周りにさらに第三層酸素欠陥が出来ることによってCe<sup>4+</sup>の内1つがCe<sup>3+</sup>となり安定化すると考えられる。この繰り返しによって図4(c)で示したような線状配列が選択的に生じると思われる。また欠陥が隣接しない理由も、2つのCe<sup>4+</sup>と1つのCe<sup>3+</sup>に囲まれたO<sup>2-</sup>突起が最も安定であるとすれば、もし隣接した場合にO<sup>2-</sup>突起を囲むCe<sup>3+</sup>が2つ以上となり不安定な構造をとることになるということによるものであると考えられる。

## 参考文献

- [ 1 ] H. C. Yao and Y. F. Y. Yao, J. Catal. 86 254 ( 1984 )
- [ 2 ] S. Fabris, G. Vicario, G. Balducci, S. de Gironcoli, and S. Baroni J. Phys. Chem. B 109, 22860 ( 2005 )
- [ 3 ] F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli, R. Rosei, Science 309, 775 ( 2005 )
- [ 4 ] L. N. Kantorovich and T. Trevethan, Phys Rev. Lett. 44 236102 ( 2004 )
- [ 5 ] N. Oyabu, P. Pou, Y. Sugimoto, P. Jelinek, M. Abe, S. Morita R. Perez, and O. Custance, Phys. Rev Lett. 96 106101 ( 2006 )
- [ 6 ] L. Ottaviano, B. Resse, C. D. Teodoro, G. Profeta, S. Santucci, V. Cháb and K. C. Prince, Phys. Rev. B 67, 045401 ( 2003 )
- [ 7 ] S Fabris, Private Communication