

# Pd/ZnO 極性界面の HRTEM・EELS に基づく構造評価と 第一原理電子状態計算

## HRTEM, EELS and Ab-initio Calculation in Atomic and Electronic Structures of Pd/ZnO Polar Interfaces

坂口 紀史, 渡辺 圭, 國貞 雄治

Norihito Sakaguchi, Kei Watanabe and Yuji Kunisada

北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

**要旨** Pd/ZnO 極性界面原子構造と結合状態を HRTEM, EELS, ならびに第一原理電子状態計算により解析した. Pd/ZnO 界面における終端元素は ZnO 結晶の向きによって異なり,  $(1-11)_{\text{Pd}}//(\text{000}2)_{\text{ZnO}}$  極性界面は亜鉛終端,  $(1-11)_{\text{Pd}}//(\text{000}-2)_{\text{ZnO}}$  極性界面は酸素終端面が現れた. 極性界面における酸素 K 吸収端 ELNES の解析より, 酸素終端面ではスペクトル形状に変化が見られ, 主ピークより低エネルギー側にブリッジショルダーが出現した. 第一原理電子状態計算による解析により, 酸素終端面では Pd から酸素への電子移動が生じていること, Pd と酸素の間で *p-d* 軌道混成による共有結合が形成されていることが示された. また, ELNES におけるブリッジショルダーの起源は界面での Pd と酸素の共有結合を反映したピークであることが明らかとなった.

キーワード: 極性界面, 終端原子, 界面結合状態, 電子状態密度, ELNES

### 1. はじめに

金属とセラミックスの界面は, 様々な材料の特性に重要な影響を与えることが知られている<sup>1)</sup>. 例えば, 金属/セラミックス複合材料, 熱遮蔽セラミックスコーティング, 電子デバイス材料, 触媒などは金属とセラミックスの接合を利用した材料である. これらの金属とセラミックスを複合化した材料においては, 化学結合状態の大きく異なる金属とセラミックスの接合界面が材料の強度特性や物理的・化学的特性に重要な影響を及ぼすことが知られており, 界面をまたいだ金属原子とセラミックスの構成原子との化学結合様式の把握が重要である. したがって, これら材料の諸特性の向上には, はじめに金属/セラミックス界面の原子構造や化学結合状態の解析と物性との相関を明らかにすることが必要となる.

HRTEM を用いた金属/セラミックス界面の原子構造に関する研究は数多くの実績があり, 界面における緩和構造や界面終端原子種に関する知見など幅広い情報が得られてきた<sup>2~5)</sup>. また, 電子線ナノプローブを用いた EELS 分析により, バルク状態では見られない界面固有の電子状態や化学結合状態変化に関する研究も精力的になされている<sup>6~8)</sup>. 本研究では, 触媒や機能性材料として期待されているパラジウム (Pd)/酸化亜鉛 (ZnO) 界面をモデルケースとして, 界面の

原子構造と化学結合状態を HRTEM と EELS により実験的に解析した結果<sup>9,10)</sup> について概説する. さらに第一原理電子状態計算による界面結合状態の解析結果も含めて, 金属/セラミックス界面固有の電子状態について議論する.

### 2. 実験方法

純度 99.99% の Pd 棒を厚さ 100  $\mu\text{m}$  となるまで冷間圧延し, 純度 99.95% の Zn とともに透明石英アンプルに真空封入した. これをマッフル炉内で 1000°C-100 時間保持することで Pd-18% Zn 合金を作製した. Pd-Zn 合金薄片は 3 mm $\phi$  ディスクに打ち抜き, 電解研磨により薄片化した. その後, 800°C で 100 時間大気中に保持することで合金中の Zn を内部酸化し, Pd 金属母相中に ZnO を析出させた. なお, 表面に形成されたコンタミ層は加速電圧 4.5 kV の Ar イオンビームを数分間照射することで除去した.

Pd/ZnO 界面の HRTEM 像は, 北海道大学に設置されたマルチビーム超高圧電子顕微鏡 (JEOL JEM-ARM-1300) を用いて撮影された. 本装置の点分解能はシェルフォーカス条件 ( $\Delta f = -53 \text{ nm}$ ) において 0.118 nm であり, 投影ポテンシャル像において各元素の原子位置を見分けるのに十分な分解能を有している. また, Pd/ZnO 界面における電子状態変化を明らかにするため, 分析電子顕微鏡 (JEOL JEM-2010F) 付属の GIF (Gatan Model 678) を用いて EELS を取得した. ここで, 分析時の電子線プローブ径は 1 nm とし, 本条件でのエネルギー分解能は 1.2 eV であった.

〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目  
TEL/FAX: 011-706-6768  
E-mail: sakaguchi@eng.hokudai.ac.jp  
2013 年 8 月 5 日受付

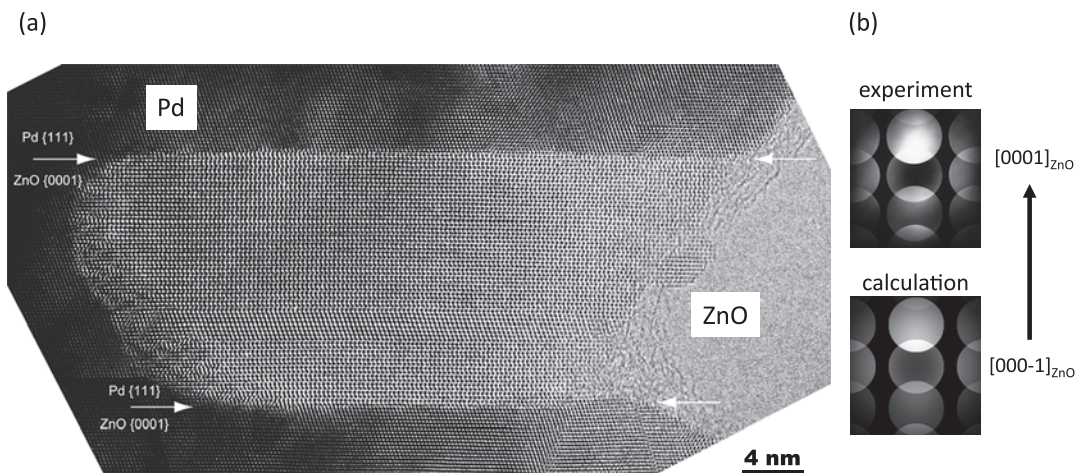


図1 内部酸化でPd中に析出したZnOと母相金属界面の (a) HRTEM像と (b) ZnOより取得したCBEDパターンならびにCBED計算像。ここで、電子線入射方位は $[110]_{Pd}/[11-20]_{ZnO}$ 、CBED計算においては試料厚みを10 nmとした。

### 3. Pd/ZnO 極性界面の原子構造

内部酸化によりPd中に析出した典型的なZnO粒子のHRTEM像を図1(a)に示す。観察領域で見られたZnO粒子のほとんどは板状の形態であり、その平均的な大きさはおおよそ100 nm、厚みは20 nm程度であった。電子線入射方位は $[110]_{Pd}/[11-20]_{ZnO}$ となっており、また $(1-11)_{Pd}/\{0002\}_{ZnO}$ の面方位関係をもつ二つの界面、いわゆる極性界面が安定面(もっとも面積の広い面)であることが示された。また、界面およびその周囲で格子ミスマッチに起因するコントラスト変化は観察されず、Pd/ZnO極性界面は非整合界面に分類される。ここで、ZnOは反転中心のないウルツ鉱型の結晶構造をもち、C軸方向に対称性が欠如する。そこで、C軸の向きを決定するためにCBEDにより極性を判定した。その結果を図1(b)に示す。CBED計算像との比較よりC軸は上向きであることが示され、これより上側の極性界面は $(1-11)_{Pd}/\{0002\}_{ZnO}$ 、下側は $(1-11)_{Pd}/\{000-2\}_{ZnO}$ の面方位関係であることが分かった。この結果より予想される界面原子構造の模式図を図2(a)に示す。 $(1-11)_{Pd}/\{0002\}_{ZnO}$ の面方位関係では4種の異なる界面原子構造が考えられ、さらに析出物の上部と下部では同じ界面構造が現れることはなく、同一の界面上でも亜鉛終端か酸素終端かによってその構造は異なることが分かる。そこで、図2(b)のHRTEM像中の四角枠で囲まれた上部と下部界面の原子構造をマルチスライス計算像との比較より検討した。その結果と得られた界面構造モデルを図3に示す。上部の $(1-11)_{Pd}/\{0002\}_{ZnO}$ 界面は図2(a)よりtype-Iの亜鉛終端界面あるいはtype-IIの酸素終端界面のどちらかとなる。それぞれの原子構造モデルに対しマルチスライス計算を実施し、上部界面はtype-Iの亜鉛終端界面であると同定した。HRTEM像に重ねた計算像はPdとZnO、さらに界面のコントラストを精度よく再現していることが分かる。下部の $(1-11)_{Pd}/\{000-2\}_{ZnO}$ 界面についても同様の検討を重ねた結果、同界面はtype-Iの酸素終端界面であることが判明した。

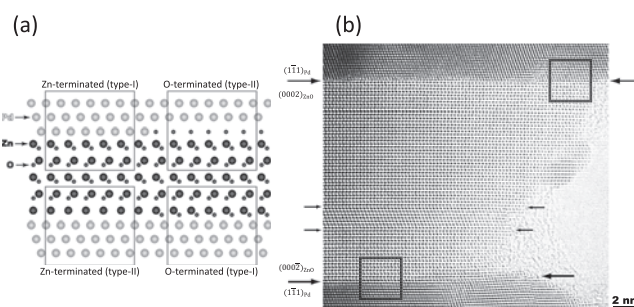


図2 Pd/ZnO 極性界面の (a) 予想される原子構造モデルと (b) HRTEM像。

両構造とも、界面に位置する亜鉛(あるいは酸素)は1本の未結合手をもっており、PdとZnOの格子ミスマッチ(本実験での方位関係では約17%)を考慮すれば、未結合種の本数を最小とする構造が安定な界面を構成すると考えられる。すなわち、この未結合手とPdとの間の結合状態が界面の特性を決めるものと推察される。

### 4. Pd/ZnO 極性界面の化学結合状態

#### 4.1 極性界面のEELS分析

HRTEM像による解析より、Pd/ZnO極性界面では亜鉛終端ならびに酸素終端双方の構造が現れることが示された。ここでは、界面結合状態に関する情報を抽出する目的で実施した極性界面のEELS分析結果について述べる。図4には、上部および下部のPd/ZnO極性界面、ならびにバルクZnOより取得した酸素K吸収端ELNESをまとめて示した。ここで、電子ビームの収束半角( $\alpha_{convergence}$ )は10 mrad、EELS検出器へのビーム取込半角( $\beta_{collection}$ )は4 mradとした。全てのスペクトルについておおまかな形状に変わりはないが、第一ピークより低エネルギー側(535 eV付近)で微細構造の違いが現れた。亜鉛終端界面およびバルクZnOから得たスペクトルに関してはプリエッジ領域での構造変化はほとんど確

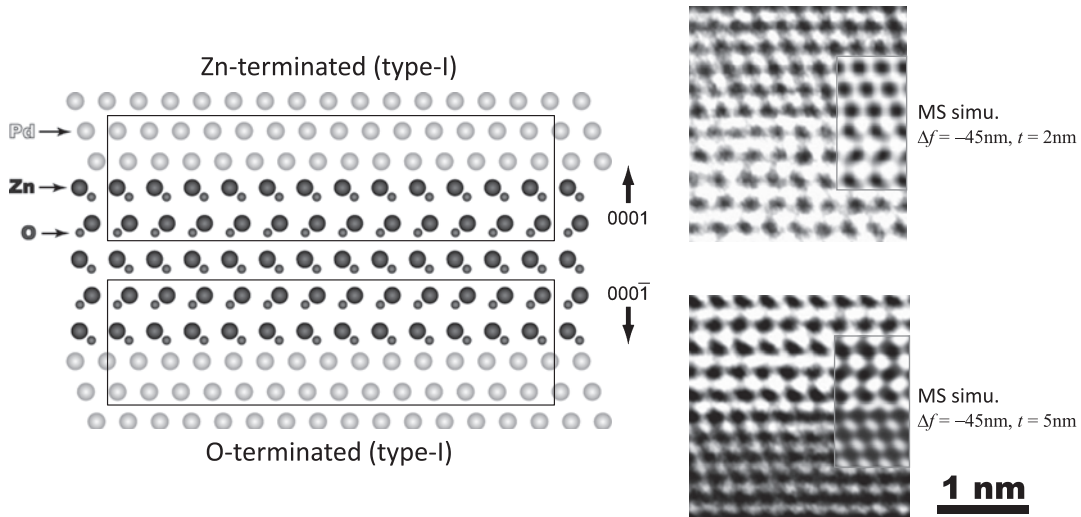


図3 内部酸化でPd中に析出したZnOの界面原子構造モデルとHRTEM像ならびにマルチスライス計算像（HRTEM像に重ねて表示）. マルチスライス計算においてはデフォーカスを $-45\text{ nm}$ 、試料厚みを $2\text{ nm}$ （上部界面）ならびに $5\text{ nm}$ とした.

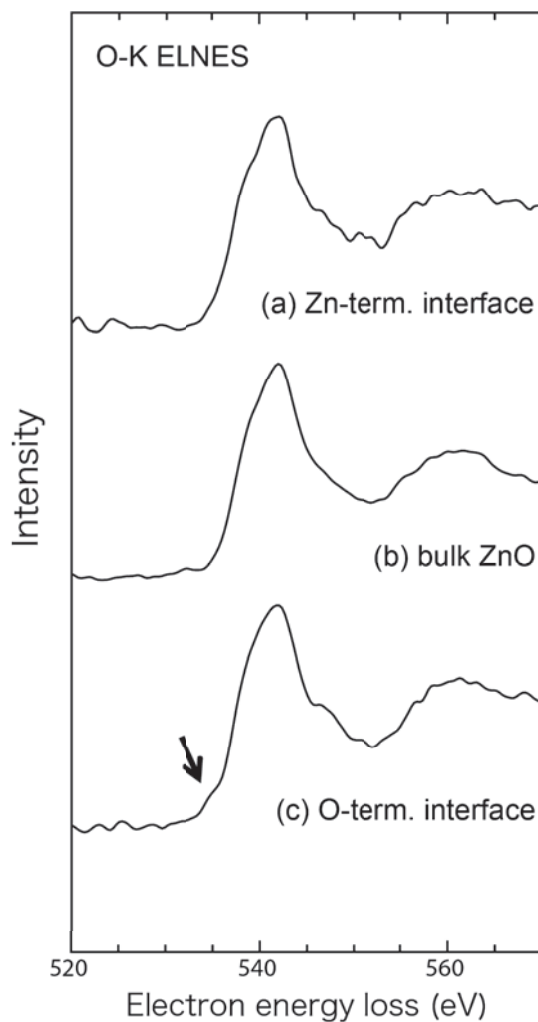


図4 終端元素の異なるPd/ZnO極性界面およびバルクZnOより取得した酸素K吸収端ELNES. 電子線入射方向は、電子線入射方位は $[11-20]_{\text{ZnO}}$ 、電子ビーム収束半角は $10\text{ mrad}$ 、EELS検出器取込半角は $4\text{ mrad}$ 、電子ビームプローブ径は $1\text{ nm}$ である. 図中矢印はプリエッジショルダーを示す.

認できず、この界面においては酸素の結合状態は変化していないことが示された. これは、亜鉛終端界面においては界面に隣接する酸素はZnがつくる四面体内に位置するため、Pdと酸素との直接的な相互作用はないことに起因する. 一方、酸素終端界面より得たスペクトルでは、図中に矢印で示した $535\text{ eV}$ 付近の損失エネルギー域に明瞭なショルダーの形成が確認された. このようなプリエッジピークは他の場所から取得したスペクトルには見られないため、ショルダーの形成はPdと酸素の相互作用に基づく新たな結合の状態を反映していると推察される.

#### 4.2 極性界面の第一原理電子状態計算

EELSで測定されたPd/ZnO界面における結合状態変化を検討するため、第一原理電子状態計算を実施した. 実験的に得られた界面原子構造に基づき、図5に示すようなPdとZnOの格子ミスマッチを考慮したスーパーセルを構築した. PdとZnOには約17%の面内格子ミスマッチがあるが、本計算ではZnOの格子定数を基準とし、Pdの格子を17%広げたモデルを採用した. これは、 $(1 \times 1)$ 界面に相当し、過去のAg/ZnOやCu/ZnO界面の計算モデル<sup>11,12)</sup>と同様である. また、界面を挟んだPdと酸素（あるいは亜鉛）の相対位置を変えることで非整合界面の異なる場所での原子構造を模擬した. 例えば、図5のa, b, cそれぞれのモデルは、下部 $(1-11)_{\text{Pd}}//((000-2)_{\text{ZnO}}$ 界面に関して酸素がPdのon-top, HCP-hollow, FCC-hollowサイトに位置している. なお、上部界面においては全てのZnはPdのFCC-hollowサイトに位置する. これら $(1 \times 1)$ 界面原子構造モデルを用いて各原子の部分電子状態密度(PDOS; partial density-of-state)や電子密度分布を求めた. 計算には、平面波基底擬ポテンシャル法に基づく第一原理電子状態計算が可能なABINITコード<sup>13)</sup>を用いた. 擬ポテンシャルにはPAW<sup>14)</sup>を、交換相関項にはGGA<sup>15)</sup>を用い、平面波カットオフエネルギーは $400\text{ eV}$ とし、全エネルギーの計算精度が $0.01\text{ eV/atom}$ 以下となる条件で計算を実行した.

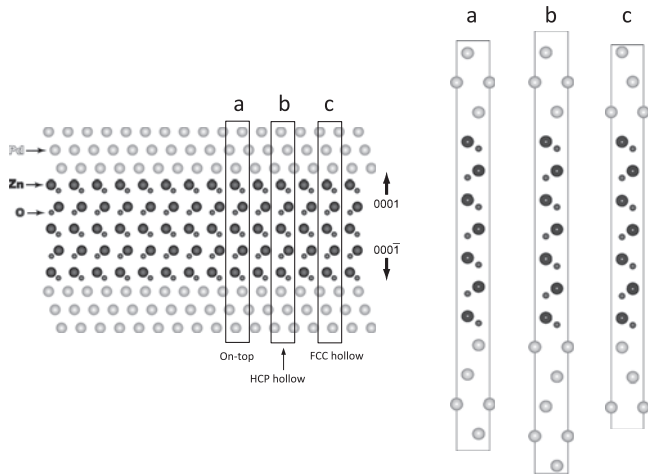


図5 第一原理電子状態計算に用いたPd/ZnO極性界面スーパーセルの模式図。下部酸素終端界面について、モデルa, b, cはそれぞれ酸素がPdのon-top, HCP-hollow, FCC-hollow位置にある原子構造モデルに対応する。

はじめに、Pd/ZnO界面での結合に伴う電子密度変化を可視化するため、界面を含む原子構造モデルより求めた価電子密度からPd, ZnOそれぞれのスラブモデルの価電荷密度を差し引いた差分電子密度を求めた。その結果を図6に示す。なお、ここではFCC-hollow亜鉛終端界面とon-top酸素終端界面を有するモデルに関する結果について議論する。

ここで差分電子密度は、ZnO表面とPd表面を接合させた際の電子密度の変化が濃淡（青：電子密度減少、赤：電子密度増加）として表されている。亜鉛終端界面においては、PdとZnの間で空間的に広がった電子密度のわずかな増加がみられており、これはPd表面と亜鉛終端ZnO表面との間で

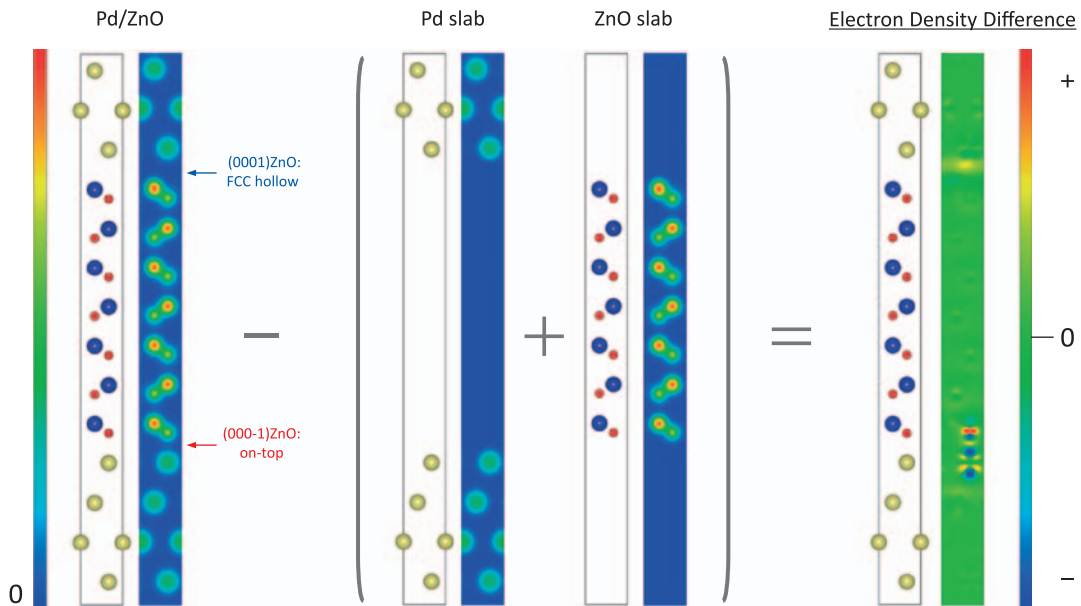


図6 Pd/ZnO極性界面形成に伴う電子密度変化。差分電子密度図において赤色の領域は電子密度が増加、青色の領域は電子密度が減少したことを表す。下部の酸素終端界面においては顕著な電子再分布が生じている。

金属結合的な結合が生じていることを示唆している。一方、酸素終端界面における電子密度の変化は大きく異なり、共有結合に特徴的な異方的かつ大きな電子密度分布の変化がPdと酸素間で起きている様子が明瞭に観察された。さらに界面を挟んでPd側から酸素側への電子の移動が確認され、これは界面におけるイオン結合力を与える。すなわち、亜鉛終端界面は金属結合的な、酸素終端界面は共有結合/イオン結合的な化学結合状態にあり、ZnO表面における終端元素種の違いが界面結合状態に強く影響を与えることが分かった。

ここで、酸素終端界面における結合状態の特徴を議論するため、界面で接するPdのd軌道と酸素のp軌道のPDOSを計算した。PdならびにZnO中央部に位置する各原子のPDOS計算結果と合わせて図7に結果を示す。状態密度の計算結果より、界面で接するPdのd軌道および酸素のp軌道に関し、フェルミ準位に新たな状態（図中矢印）が形成されることが示された。これは、界面を挟んだPdと酸素の間でp-d軌道混成による共有結合が生じていることを表している。特に、酸素p軌道の部分状態密度において、フェルミ準位に形成された新たな単位は伝導バンドの主ピークより7eV低エネルギー側に位置している。これは、Pd/ZnO極性界面より得た酸素K吸収端ELNESにおける主ピークとプリエッジショルダーとの間のエネルギー差（8eV）によく一致する。また、酸素K吸収端ELNESは本質的に酸素p軌道の伝導バンドの状態密度を反映することを考慮すれば、酸素K吸収端ELNESに現れたショルダーは界面でのPdと酸素間の共有結合を反映したピークであることが示唆される。

#### 4.3 Pd/ZnO界面における酸素K吸収端ELNESの理論予測

Pd/ZnO界面におけるPDOSの解析より、酸素終端界面においてはPdと酸素間で新たな共有結合が生じ、これが酸素

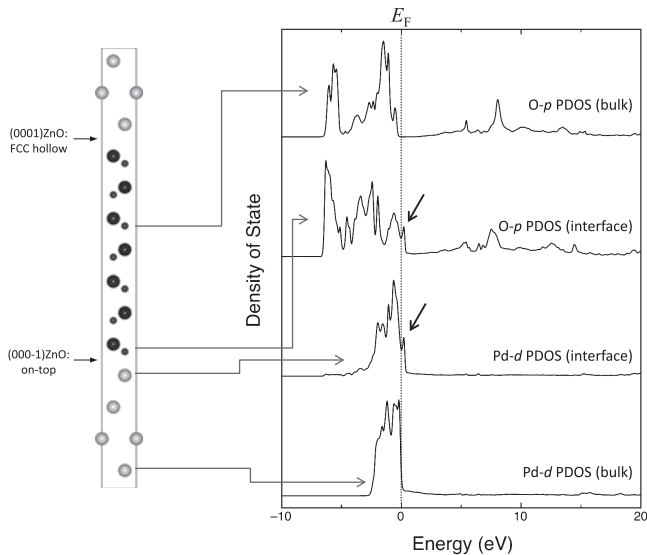


図7 酸素終端界面に隣接するPd ( $d$  軌道) と酸素原子 ( $p$  軌道) のPDOS計算結果. バルク位置にある各原子のPDOSも合わせて示した. 図中矢印はフェルミ準位付近に形成された新たな準位を示す.

K吸収端ELNESにおけるプリエッジショルダー形成の要因であることが示された. ここではさらに, 酸素K吸収端ELNESの第一原理計算予測結果について簡単に述べる. なお, ELNESの計算においては内殻励起に伴うコアホールの効果を考慮するため, WIEN2kコード<sup>16)</sup>を用いてFLAPWに基づく計算を実施した. さらに, コアホール間の相互作用を抑えるために, スーパーセルサイズを4倍した(2×2)界面原子構造モデルを作成し, 界面に隣接した酸素原子1つの1s軌道に内殻空孔を導入し計算を実行した. また, ELNESスペクトルの計算にはWien2k付属のtelnesプログラムを用いた. ここで, 電子線加速電圧, 収束角や検出器取込角などのパラメータは実験条件と合うように設定した.

Wien2kにより計算された酸素K吸収端ELNESを図4中のスペクトルと合わせて図8に示す. バルクZnOに関するスペクトル形状の比較より, 計算スペクトルはほぼ実験データを再現しているといえる. また, 酸素終端界面における酸素K吸収端ELNESについて, 計算スペクトルでは明瞭なプリエッジピークの存在が確認できるとともに, 545 eV付近のスペクトル形状変化も良く再現されている. さらに,  $Z+1$ 近似によるPDOSの解析より, プリエッジピークの起源はPd- $d$ 軌道と混成した酸素の $p_z$ 空軌道であることが示された. なお, 実験的に得られたスペクトルで明瞭なプリエッジピークが観察されない理由は, 有限サイズの電子プローブを用いたことにより①界面以外の領域にある酸素原子および②on-top以外のサイトに位置している酸素原子によるスペクトルへの寄与が大きく, 結果としてプリエッジピークの存在を埋もれさせてしまった平均化による影響と推察される. この点については, より細かい電子プローブを用いたEELS分析による検討が必要である.

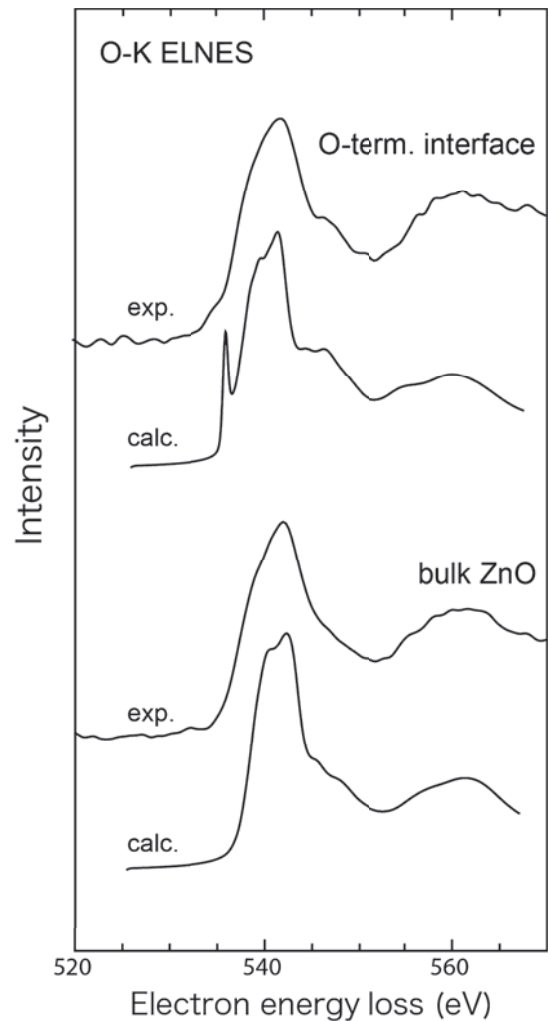


図8 酸素終端界面およびバルクZnO結晶における酸素K吸収端ELNESの計算結果. 計算において電子線入射方位は $[11-20]_{\text{ZnO}}$ , 電子ビーム収束半角は10 mrad, EELS検出器取込半角は4 mradと設定した. 酸素終端界面に隣接する酸素のK吸収端ELNESではプリエッジピークの形成が再現された.

## 5. おわりに

本研究では, 内部酸化でPd中に析出させたZnOと母相との界面原子構造と結合状態をHRTEM, EELS, ならびに第一原理電子状態計算により解析した. Pd中に析出したZnOの一方の極性界面 $(1-11)_{\text{Pd}}/(0002)_{\text{ZnO}}$ は亜鉛終端であり, もう一方の界面 $(1-11)_{\text{Pd}}/(000-2)_{\text{ZnO}}$ は酸素終端であった. それぞれの極性界面より得た酸素K吸収端ELNESの解析より, 酸素終端界面より得たスペクトルのみでプリエッジショルダーの形成が確認された. 第一原理電子状態計算による差分電子密度の評価と部分状態密度の解析により, 酸素終端界面では界面を挟んでPd側から酸素側への電子移動が生じており, さらにPdと酸素の間で $p-d$ 軌道混成による共有結合が形成されていることが判明した. また, 酸素K吸収端ELNESに現れたショルダーは界面でのPdと酸素の共有結合を反映したピークであることがELNESの理論予測より明

らかとなった。

本研究を遂行するに当たり、北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター超高压電子顕微鏡室の菅原健治氏、大久保賢二氏には超高压電子顕微鏡観察に際し多大なご尽力を頂きました。また、理化学研究所の市野瀬英喜教授には研究に対する様々な御指摘を頂くともに有益な御助言を頂きました。この場をお借りして感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) Sinnotta, S.B. and Dickey, E.C.: *Mater. Sci. Eng. R*, **43**, 1–59 (2003)
- 2) Lu, P. and Cosandey, F.: *Ultramicroscopy*, **40**, 271–280 (1992)
- 3) Rhule, M.: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, 353–365 (1996)
- 4) Vellinga, W.P. and De Hosson, J.T.H.M.: *Acta Mater.*, **45**, 933–950 (1997)
- 5) Murakami, K., Saito, M., Takuma, E. and Ichinose, H.: *J. Electron Microsc.*, **52**, 27–32 (2003)
- 6) Pippel, E., Woltersdorf, J., Gegner, J. and Kirchheim, R.: *Acta Mater.*, **48**, 2571–2578 (2000)
- 7) Sasaki, T., Matsunaga, K., Ohta, H., Hosono, H., Yamamoto, T. and Ikuhara, Y.: *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **4**, 575–584 (2003)
- 8) Scheu, C.: *Interface Sci.*, **12**, 127–134 (2004)
- 9) Sakaguchi, N., Suzuki, Y., Watanabe, K., Watanabe, S. and Ichinose, H.: *Phil. Mag.*, **88**, 1493–1509 (2008)
- 10) Watanabe, K., Sakaguchi, N. and Watanabe, S.: *J. Mater. Sci.*, **46**, 4568–4573 (2011)
- 11) Lin, Z. and Bristowe, P.D.: *Phys. Rev. B*, **73**, 205420-1-13 (2007)
- 12) Meyer, B. and Marx, D.: *Phys. Rev. B*, **69**, 235420-1-7 (2004)
- 13) The ABINIT code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors (URL <http://www.abinit.org>)
- 14) Torrent, M., Jollet, F., Bottin, F., Zerah, G. and Gonze, X.: *Comput. Mat. Science*, **42**, 337–351 (2008)
- 15) Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M.: *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868 (1996)
- 16) Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D., Luitz, J., WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2