

### 3. 3 超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用

サブテーマリーダー： 木本 浩司

#### 3. 3. 1 研究背景

NIMS「先端材料計測技術の開発と応用」プロジェクトは、世界最先端の計測技術を開発するとともに、社会ニーズの高い先進材料の評価へ展開することを目的としている。本サブテーマ「超先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料応用」では、機能発現メカニズムを原子レベルで解明することを目的とし、先端電子顕微鏡技術の開発と先進材料への応用展開を行った。特に社会ニーズを踏まえた計測手法を念頭に、以下の2つのテーマを柱としてプロジェクトを進めた。(1) 特異な物性や優れた特性を示す材料物性を司る微量機能元素の解析が可能な、単原子分析精度を有する電子顕微鏡技術の開発と応用。(2) 2次元投影観察である従来の電子顕微鏡では把握できない触媒微粒子の空間分布が計測しうる、3次元計測技術の開発。社会ニーズが大きい材料に求められている評価は、単なる高空間分解能観察のみならず、機能発現を担う微量添加元素の計測や、触媒活性に関わる3次元的な微粒子の分布状態の評価、あるいは電子照射に弱い材料の観察などである。

これらを開発することにより、プロジェクト全体における計測手法群においては、特に原子オーダーからナノメートルオーダーの領域の先端計測技術の開発を担うことができ、世界最高水準の先端材料計測基盤構築の目標達成に寄与できる。

#### 3. 3. 2 目的

社会ニーズに応える先進材料性能の発現は、固体内ナノ構造制御がキーである。微視的解析法として電子顕微鏡法は必須であるが、従来技術の延長の単なる高分解能化では対応できない。求められているのは「高感度分析的」「3次元的」観察法である。例えば、物性機能を左右する微量添加元素の効果を明らかにするためには「高感度」が必須である(リチウム電池・LED蛍光体・半導体材料)。また、従来の電子顕微鏡法では困難な3次元形状断面解析が望まれている(金属分散触媒やナノ材料)。試料走査型共焦点顕微鏡法や単原子分析電子顕微鏡技術を核とし、実用材料の課題解決に資する次世代超先端分析電子顕微鏡手法を確立することを目的とした。

#### 3. 3. 3 計画

##### a) 年次計画

5カ年計画では、プロジェクトの前半(3年)の平成25年度までに計測手法の基本技術を開発し、後半の(2年)は実用材料へ積極的に展開することとした。前半では具体的には、深さ分解能10nmの試料走査型3次元計測技術と、単原子分析電子顕微鏡技術を研究し手法を確立する。後半では、各種先端材料(触媒関連材料・2次電池関連材料等)へ適用する。各年度の計画を下記に示す。

- ・平成23年度 高識別能電子顕微鏡技術の検討と関連技術開発

- ・平成 24 年度 検出限界従来比 1/10 の高感度分析電子顕微鏡要素技術開発
- ・平成 25 年度 深さ分解能 10nm の 3 次元電子顕微鏡要素技術の開発。および環境・エネルギー材料等への展開を見据えた「高感度化」「高分解能 3 次元化」の達成
- ・平成 26 年度 実用材料への展開（リチウム 2 次電池関連材料、触媒関連材料）
- ・平成 27 年度 実用材料への展開（先端ナノ材料等）。高感度・3 次元電子顕微鏡分析技術の実用材料への積極的展開の実施

上述のように本プロジェクトは、先端計測手法の開発と、実用材料評価への展開からなり、計画当初は、それぞれ前半(3年)および後半(2年)と計画した。しかし手法の開発と材料への展開は相互に密接に関連しており、例えば実用材料への展開の結果、計測手法の新たなニーズが生まれることが多々あった。本プロジェクトでは、前半から積極的に、NIMS 微細構造プラットフォームや、NIMS 内企業連携センター、および外部研究機関・企業と連携し、計測手法の開発と同時に、積極的に材料展開をほぼ平行して進めた。

### b) NIMS 内外連携計画

計測手法の開発と材料展開を進める上で、材料研究者との連携は必要不可欠である。NIMS 内部では、MANA、電子顕微鏡ステーション、超伝導材料ユニット、構造材料ユニット、連携大学院講座（九大、筑波大）、NOIC、GREEN、トヨタセンターなどと連携した。NIMS 外では東京大学、理化学研究所、産業技術総合研究所、京都大学、東京工業大学、東北大学（順不同）等と共同で研究を進めた。産学独連携においては、電子顕微鏡の基本解析に関するコア技術の特許出願に留意しつつ、電子顕微鏡関連技術開発企業と協力して研究開発を行った。優れた電子顕微鏡観察技術を広く材料評価に展開するため、文部科学省ナノプラットフォーム事業などに、開発技術を展開した。国際連携においては、共焦点走査透過電子顕微鏡による 3 次元ナノ立体計測技術の開発に関し、Oxford 大との共同研究（共同で実験、論文執筆等）を行ったほか、単原子分析電子顕微鏡法については、Melbourne 大・京大との共同研究や、MANA 中山ディレクターとともに Flinders 大との共同の研究なども進めた。

### c) 研究計画のベンチマーク（図 3-1）

第 3 期中期計画を開始する以前、第 2 期計画期間中に電子顕微鏡を用いた研究として、空間分解能 0.2nm レベルの比較的低感度の計測手法の開発を行っていた。当時は空間分解能を向上

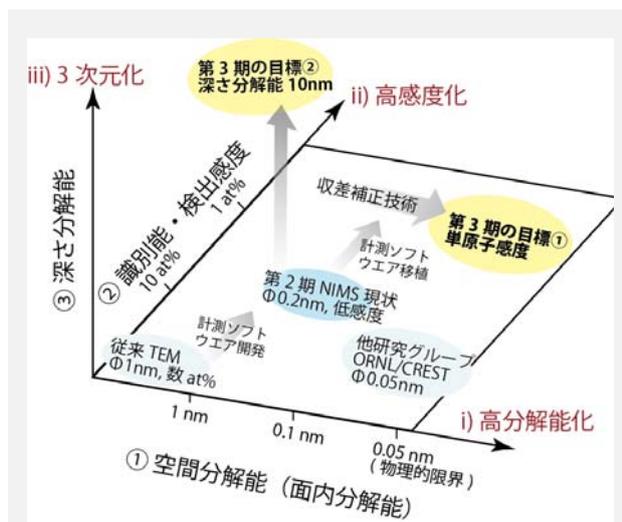


図 3-1 研究計画のベンチマーク模式図

させるための球面収差補正装置等が無かったため、独自のソフトウェアや解析手法を旧式の装置を用

いて計測を行っていた。当該第3期中期計画においては、球面収差補正装置やモノクロメーターを活用し、これまで開発してきた手法と組み合わせることにより、空間分解能の向上と共に高感度化をはかり、単原子分析感度を実現した。さらに従来はあくまで投影した時の空間分解能しか議論されていなかった電子顕微鏡法を3次元観察装置とするため、NIMS 独自の試料走査型共焦点走査透過電子顕微鏡法を用い、さらに空間分解能を向上させることを目指した。

先端電子顕微鏡の無機材料等に関する最先端研究は、海外では米国国立研究所やユーリッヒ国立研究所(独)、SuperSTEM プロジェクト(英)などで行われている。本プロジェクトを遂行することにより、NIMS はモノクロメーターを使った研究や収差補正装置を使った材料評価研究、スキルミオンなどの磁区観察、共焦点電子顕微鏡法に関しトップ水準を目指した。

### 3. 3. 4 成果

上述のように本サブテーマでは計測手法の開発と材料への展開を研究加速の両輪とし、「単原子分析電子顕微鏡」と「3次元観察」を柱として、研究を進めた。以下代表的な研究成果をトピックスとして示す。

#### ① 単原子分析電子顕微鏡技術の開発 (図 3-2)

走査透過電子顕微鏡用の球面収差補正装置とモノクロメーターを備えた装置を用いて、単原子を分析可能な電子顕微鏡手法の開発を行った。空間分解能は 0.05 nm(300kV)、エネルギー分解能は 55 meV(80kV)を実現した。現在(2016年)世界最高の空間分解能は 0.047 nm(STEM)とされており、得られた空間分解能は世界最高レベルである。高エネルギー分解能(150 meV)、高空間分解能(80 pm)でかつ高プローブ電流(56 pA)で計測できることも示した[2]。

電子顕微鏡本来の性能を発揮させるためには、装置の電子光学的性能の向上のみならず、設置環境の整備や、装置の制御ソフトウェアの整備が必要である。我々は前中期計画期間中に旧式装置のために開発した装置制御用ソフトウェア群を新しい装置に移植し、電子顕微鏡像の多重高速計測とドリフト補正機能や、低ドーズ観察用の機能を付加した。

過去に著者らは走査透過電子顕微鏡法(Scanning Transmission Electron Microscopy; STEM)と電子エネルギー損失分光法(Electron Energy-Loss Spectroscopy; EELS)を用いて世界で初めて元素ごとに原子列を可視化した結果を報告したが(Nature,

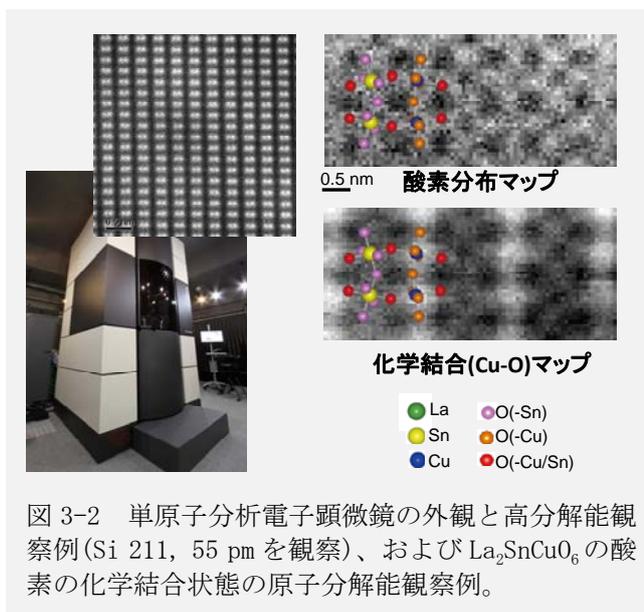


図 3-2 単原子分析電子顕微鏡の外観と高分解能観察例(Si 211, 55 pm を観察)、および  $\text{La}_2\text{SnCuO}_6$  の酸素の化学結合状態の原子分解能観察例。

2007)、本サブテーマではさらに進んで、化学結合状態の違いによっても原子列を可視化できることを世界に先駆けて実現し報告した[1]。

STEM と EELS との組み合わせによる材料評価は、開発後 NIMS 内の材料研究者[3]のみならず NIMS 微細構造解析プラットフォームや共同研究を通して様々な外部研究者との共同を行った[4]。

#### 関連発表論文

- 1) M. Haruta, K. Kurashima, T. Nagai, H. Komatsu, Y. Shimakawa, H. Kurata K. Kimoto, "Visualization of hybridization states with atomic resolution using electron energy loss spectroscopy mapping", Appl. Phys. Lett. 100 (2012), 163107.
- 2) Koji Kimoto, "Practical aspects of monochromators developed for transmission electron microscopy (Review)", Microscopy 63 (2014) 337.
- 3) M. Isobe, H. Yoshida, K. Kimoto, M. Arai and E. Takayama-Muromachi, "SrAuSi<sub>3</sub>: A Noncentrosymmetric Superconductor" Chem. Mater. 26 (6), 2155-2165 (2014)
- 4) H. Chang, M. Saito, T. Nagai, Y. Liang, Y. Kawazoe, Z. Wang, H. Wu, K. Kimoto, Y. Ikuhara "Single adatom dynamics at monatomic steps of free-standing few-layer reduced graphene", Scientific Reports Vol. 4, 6037 (2014)

## ② 単原子分析電子顕微鏡による単原子ドーパントおよび点欠陥の計測 (図 3-3)

球面収差補正装置により原子レベルの空間分解能を、比較的低い加速電圧で実現できる。計測技術開発の基本として、空間分解能を良くすることは重要だが、単に小さなものが見えるというだけでは十分ではない。例えば高加速電圧の高空間分解能条件で電子顕微鏡像を観察すると、試料損傷が発生して構造解析を妨げることが多い。軽元素を含む材料においては、はじき出し損傷が大きく、加速電圧を下げなければ、例えば点欠陥のような原子オーダーの構造を解析することはできない。モノクロメーターを用いてエネルギー分解能を 0.9 eV から 0.1 eV 以下まで向上させることにより、加速電圧が低い(80 kV)にもかかわらず、空間分解能を 0.2 nm から 0.1 nm まで向上できる[1]。1990 年代に加速電圧 1000kV の超高压電子顕微鏡を用いて可能であった原子分解能が、モノクロメーターと収差補正装置を用いることにより、 $1/10$  以下の加速電圧で可能になった。低加速電圧 TEM により、従来は観察が困難であったナノシートなどへの応用が可能になった。プロジェクトの目的の一つは、機能元素を原子オーダーで計測することにあ

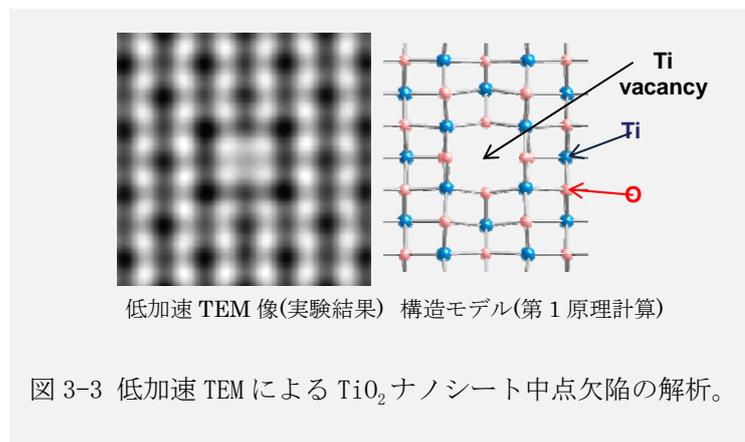


図 3-3 低加速 TEM による TiO<sub>2</sub> ナノシート中点欠陥の解析。

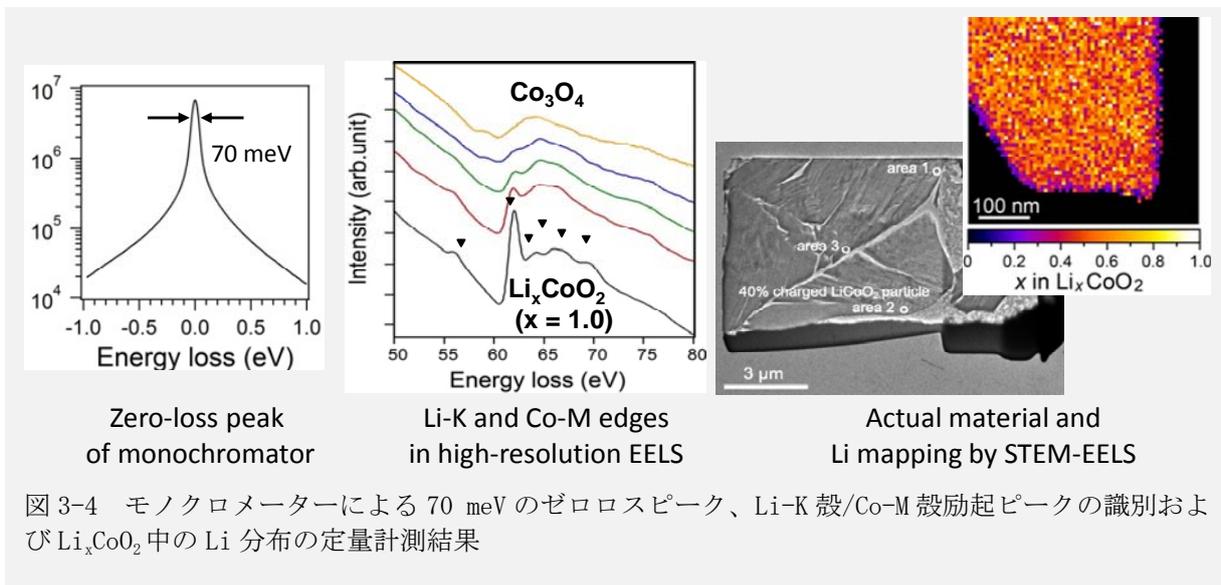
り、低加速 TEM を使い我々は酸化チタンナノシート中のチタン欠陥や欠陥周辺の酸素原子の脱離を検出した[2]。

参考文献および関連論文

- 1) K. Kimoto, H. Sawada, T. Sasaki, Y. Sato, T. Nagai, M. Ohwada, K. Suenaga, K. Ishizuka, Ultramicrosc. 134, 86-93 (2013).
- 2) M. Ohwada, K. Kimoto, T. Mizoguchi, Y. Ebina, T. Sasaki, Scientific Reports, 3, 2801 (2013).

### ③ エネルギー分解能EELSによるLi電池材料の解析 (図3-4)

モノクロメーターを用いることにより、従来技術では最も高エネルギー分解能であるとされた冷陰極電界放出型電子銃(Cold Field-Emission Electron Gun: CFEG)よりも高いエネルギー分解能が実現できる。我々は2005年、高エネルギー分解能が要求されるバンドギャップ計測などにモノクロメーターが有効であることをいち早く指摘し(オーストリア Graz 工科大学との共同研究)[1]した。CFEGとモノクロメーターを強度の対数軸で比較した結果は、電子顕微鏡の教科書(Williams & Carter)にも引用されている。エネルギー分解能を向上させることで、単にスペクトルが明瞭に見えるというだけで無く、実用材料の評価に有効である。



本プロジェクトでは高エネルギー分解能(70 meV)でEELS計測することにより、Li化合物の化学結合状態の解析が高精度にできることに着目した。Liイオン2次電池の正極材料として使われているLiCoO<sub>2</sub>中に含まれるLiの定量計測を初めて試みた[2]。酸化物中のLiの内殻励起信号は、蛍光収率が小さいことなどから、蛍光X線では計測することは極めて困難である。EELSはLiを計測できる数少ない手法のひとつであるが、Li-K殻励起ピークとCo-M殻励起ピークとがほぼ同じエネルギー値であるため従来はその分離が困難とされ、主成分分析などのデータ解析で分離しなくてはならないとされてい

た。本プロジェクトではエネルギー分解能を 100 meV 以下とすることにより、スペクトルの微細構造から Li と Co を分離できることを見出した。第 1 原理計算によるシミュレーションによりスペクトルの微細構造を解釈すると共に[2]、モノクロメーターとSTEM用の球面収差補正装置を用いて、実際に電池動作をさせて充電した  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  材料の Li 定量マッピングを行った[3]。なお Li 電池材料の研究では、試料提供や討論について企業との共同研究で進めて成果を得ることができた。

参考文献および関連発表論文

- 1) K. Kimoto, G. Kothleitner, W. Grogger, Y. Matsui and F. Hofer, "Advantages of a Monochromator for Bandgap Measurements Using Electron Energy-Loss Spectroscopy", *Micron*, vol. 36, (2005) pp. 185-189.
- 2) J. Kikkawa, S. Terada, A. Gunji, M. Haruta, T. Nagai, K. Kurashima, and K. Kimoto "Understanding Li-K edge structure and interband transitions in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  by electron energy-loss spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* 104, 114105 (2014)
- 3) J. Kikkawa, S. Terada, A. Gunji, T. Nagai, K. Kurashima, and K. Kimoto, "Chemical states of overcharged  $\text{LiCoO}_2$  particle surfaces and interiors observed using electron energy-loss spectroscopy" *J. Phys. Chem. C* 119, 15823-15830 (2015).

④ 量的環状暗視野像法の開発と2次元材料への応用 (図3-5)

走査透過電子顕微鏡法 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) における環状暗視野 (Annular Dark-Field: ADF) 像は、極微小領域の結晶構造観察手法として広く用いられている。ADF 像の強度は、焦点などの撮影条件には依存しないとされており、構造直視性が良いことが報告されている。加えてコントラストが原子番号  $Z$  に依存 ( $\propto Z^{1.5\sim 2}$ ) するので元素識別能に優れている。我々は、STEM を使って局所領域の結晶構造解析を行いたいという中長期的観点から本プロジェクト研究を進めてきた[1]。実験結果とシミュレーションが定量的に比較できるようになれば、結晶構造モデルの妥当性が残差から評価できるようになり、収束電子回折や X 線回折のような結晶構造解析ができるのである

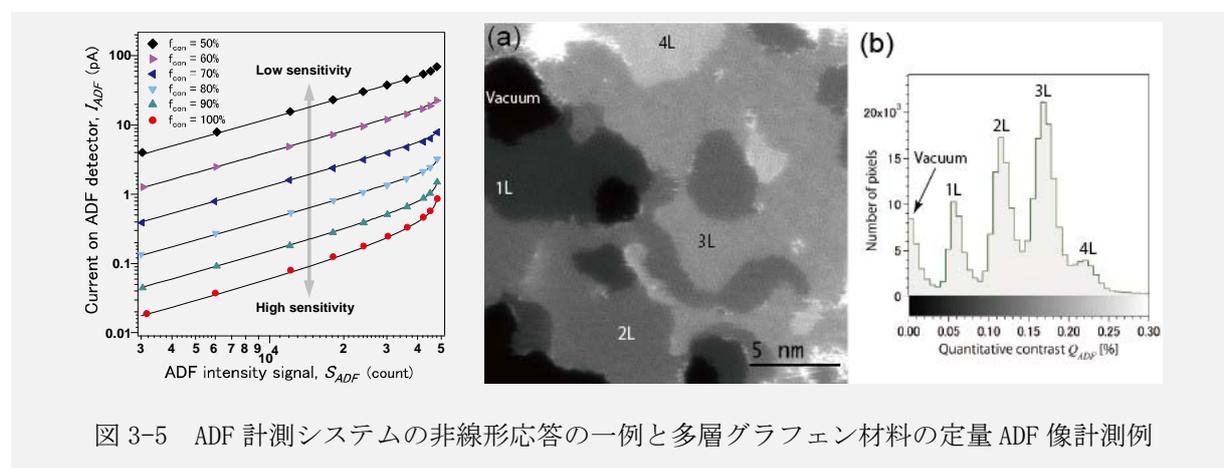


図 3-5 ADF 計測システムの非線形応答の一例と多層グラフェン材料の定量 ADF 像計測例

う。本プロジェクトでは、ADF 像の計測と解析を定量的に行う計測手法を開発すると共に、ナノ材料に適用した。

ADF 像を定量化するためには、ADF 検出器で検出される電子数と入射電子数との比を求めれば良い。しかしながら ADF 検出器で検出される電子数は非常に少なく、また、ADF 像検出システムは一般にシンチレーターや光電子増倍管、デジタルアナログコンバーターなどから校正されているために、定量計測は容易ではない。我々は ADF 像検出システムの非線形応答を考慮した定量 ADF 像計測システムを世界で初めて実現し[2]、多層グラフェン試料や単層グラフェン[3]材料に展開した。さらに実用材料への展開として、TiO<sub>2</sub> ナノシート上に吸着した色素増感太陽電池用分子の観察に展開した。当該計測技術は、2016 年度以降の次期中長期計画における、高精度・高感度計測技術のコアとなる計測技術である。

関連文献および関連発表論文

- 1) 木本浩司 “STEM による結晶構造観察”, 顕微鏡 vol.47 , pages 98-103 (2012).
- 2) S. Yamashita, S. Koshiya, K. Ishizuka, K. Kimoto “ Quantitative annular dark-field imaging of single-layer graphene” Microscopy 64 (2): 143-150. (2015) 本論文は Editor’s Choice に選定された。
- 3) S. Yamashita, S. Koshiya, T. Nagai, J. Kikkawa, K. Ishizuka, and K. Kimoto “Quantitative annular dark-field imaging of single-layer graphene-II: atomic-resolution image contrast”, Microscopy 64 (6): 409-418. (2015)
- 4) S. Koshiya, S. Yamashita and K. Kimoto “Microscopic observation of dye molecules for solar cells on a titania surface” Scientific Reports 6, 24616 (2016)

### ⑤ 磁気渦構造(スキルミオン)の解析 (図 3-6)

近年発見された磁気スキルミオンと呼ばれる磁気渦構造体は、巨大な異常ホール効果やわずかな電流で駆動でき、従来に無い物性と磁気素子への応用が期待されている。スキルミオンの顕微鏡による観察は 2010 年、理研・NIMS により世界で最初に行われ、その後本プロジェクトでは、さらに従来は無いとされていた空間反転対称性のある La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> 結晶についても初めて観察するなどの成果が得られた。

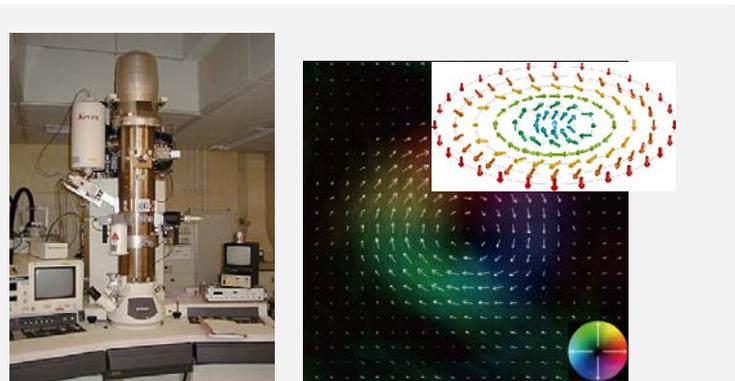


図 3-6 ローレンツ顕微鏡装置の外観、スキルミオンの模式図および観察例

関連発表論文

- 1) M. Nagao, Y-G. So, H. Yoshida, M. Isobe, T. Hara, K. Ishizuka, K. Kimoto, " Direct observation and dynamics of spontaneous skyrmion-like magnetic domains in a ferromagnet", Nature Nanotechnology 8 (2013) 325. (プレス発表 2013.4.29)
- 2) X. Z. Yu, N. Kanazawa, W. Z. Zhang, T. Nagai, T. Hara, K. Kimoto, Y. Matsui, Y. Onose, Y. Tokura, " Skyrmion flow near room temperature in an ultralow current density" Nature Communications 3 (2012) 988. (プレス発表 2012.8.8)
- 3) K. Shibata, X. Yu, T. Hara, D. Morikawa, N. Kanazawa, K. Kimoto, S. Ishiwata, Y. Matsui, and Y. Tokura "Towards control of the size and helicity of skyrmions in helimagnetic alloys by spin-orbit coupling" Nature Nanotechnology Vol. 8, 723-728 (2013) (プレス発表 2013.9.9)
- 4) X. Z. Yu, Y. Tokunaga, Y. Kaneko, W. Z. Zhang, K. Kimoto, Y. Matsui, Y. Taguchi & Y. Tokura "Biskyrmion states and their current-driven motion in a layered manganite" Nature Communications Vol. 5, 3198 (2014) (プレス発表 2014.1.28)

⑥ 先端・実用材料への STEM-EELS/ADF の展開 (図 3-7, 図 3-8)

サブテーマ参画者は、STEM-EELS を使って元素ごとに原子列を可視化できることを初めて示した (Nature, 2007)。しかしながら旧式の装置の場合、プローブ電流が小さいために計測時間が長時間 (例えば 1 時間) 必要となり、装置の不安定性などからも実用材料への展開は限られていた。本プロジェクトでは、単原子分析電子顕微鏡を使うことにより、我々が最初に行った実験と較べて 10~100 倍のプローブ電流と 1/10 の試料位置安定度、低加速電圧化による試料損傷の低減などから、実用材料の評価へと展開が可能となった。加えて、文部科学省ナノネットワークプロジェクト/NIMS 微細構造解析プラットフォームプロジェクトなどにより、先端材料への応用展開が組織的にできるようになってきてい

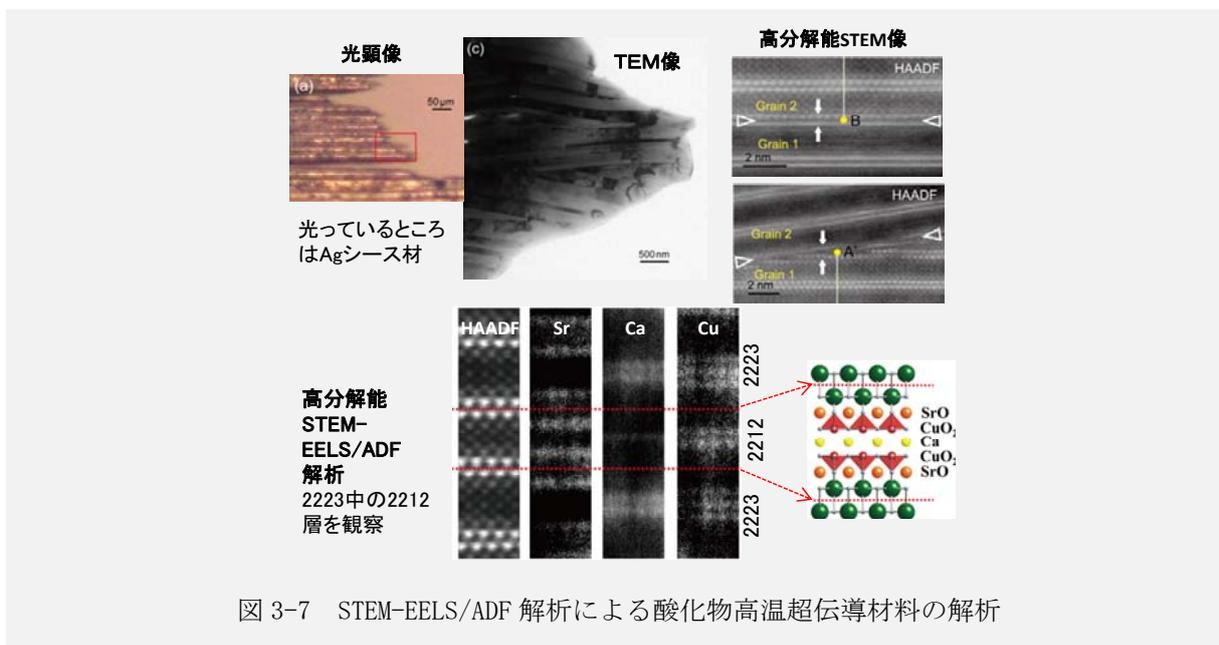


図 3-7 STEM-EELS/ADF 解析による酸化物高温超伝導材料の解析

る。

実用材料への展開の一つとして、ここでは高温超伝導線材に応用した例を述べる。Bi 2223 高温超伝導材料は、NIMS の前身である金属材料技術研究所の前田らにより合成され、無機材質研究所の松井良夫らにより超高压電子顕微鏡観察が報告された。現在はBiPb2223材料として線材として使われている。企業から試料提供を受け、微細構造をSTEM-EELS/ADFで解析した。その結果、超伝導転移温度の異なる2212相や2234相がインターグロースしていることや、小傾角粒界では超伝導電流が流れるとされるCuO<sub>2</sub>面が原子レベルでつながっていること、原子オーダーで歪みが見られることなど、マクロな物性に直接つながる微細構造が明らかとなった[1]。

先端材料への展開の一つとして、酸化物界面に適用した結果を下図に示す[2]。(La, Sr)MnO<sub>3</sub>とBaTiO<sub>3</sub>界面をSTEM-EELSで観察したものである。いずれもペロブスカイト型構造ABO<sub>3</sub>を基本構造とするものであるが、界面がAサイト面から切り替わっているのかBO<sub>3</sub>サイト面から切り替わっているかを決定す

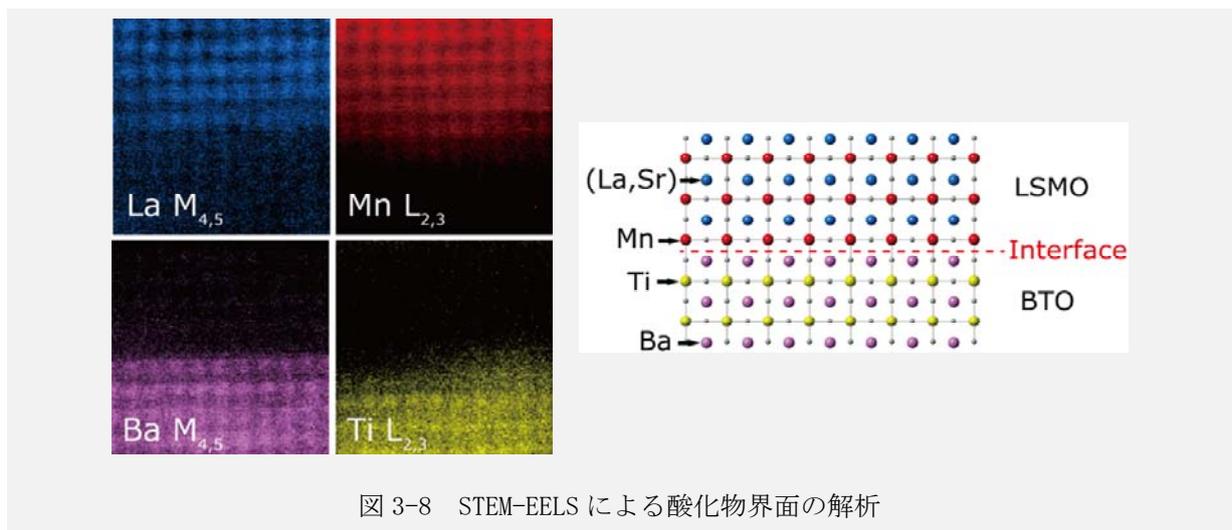


図 3-8 STEM-EELS による酸化物界面の解析

ることができている。強誘電体が A サイトまであるかないかは物性上非常に重要であり、それらを制御できる世界最先端の製膜技術を実証するには、原子レベルで分析できる世界最先端の計測技術が不可欠である。

- 1) T. Nagai, M. Haruta, M. Kikuchi, W. Zhang, M. Takeguchi, K. Kimoto "Direct observation of atomic columns in a Bi-2223 polycrystal by aberration-corrected STEM using a low accelerating voltage" Physica C: Superconductivity Vol. 500, 33-39 (2014)
- 2) H. Yamada, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Kobayashi, T. Nagai, Y. Toyosaki, H. Kumigashira, A. Sawa, "Strong Surface-Termination Effect on Electroresistance in Ferroelectric Tunnel Junctions", Advanced Functional Materials, vol. 25(18), pp. 2708-2714.

⑦ 電子顕微鏡用真空/雰囲気制御試料搬送技術の開発 (図 3-9)

社会ニーズの高い先端材料や、特異な物性を示す新規材料の一部は、空気中の水分や酸素等と反応するため、試料の取り扱いに注意を要する。例えば Li 電池関連材料は多くの場合空気中の水分と反応し、変質してしまう。透過電子顕微鏡法の場合、試料を薄膜化・微細粒化して観察するため、表面の反応層は構造解析において致命的である。TEM 観察用試料を、真空中あるいはアルゴン・窒素などの制御した雰囲気中で搬送することは、近年極めて重要になっている。TEM 試料作製装置や電子顕微鏡/試料ホルダーはそれぞれ別々の装置メーカーが製品化しており、それらを共用できるシステムは無い。我々は既存の装置 (TEM・FIB-SEM・試料ホルダー・グローブボックス) に手を加えたり、アクリル樹脂による独自設計の治具を作製したりして、試料搬送中の雰囲気制御ができるようにした。これらはあくまで実験を支えるノウハウレベルの技術開発であるが、決して軽んじることはできない。

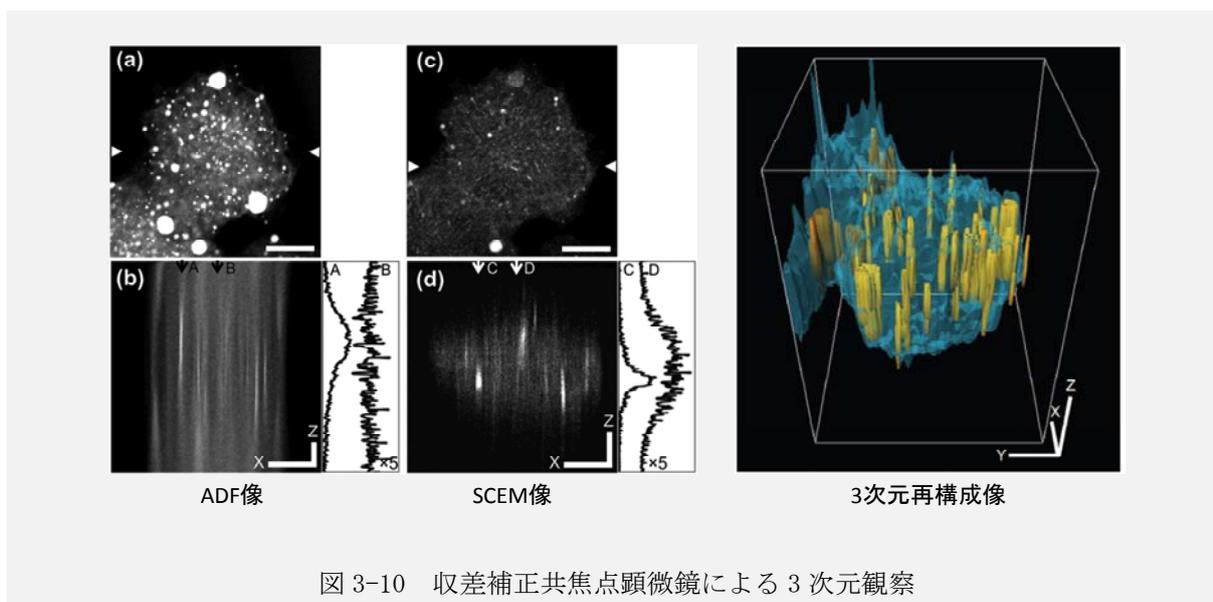
例えば窒素ガス中搬送システムは、当初は Li 電池正極材料の解析に用いていたが、新規超伝導材料 ( $\text{SrAuSi}_3$ ) も空気中の水分と反応する可能性が示唆されたため適用した。Ar 置換型のグローブボックス (露点  $-76^\circ\text{C}$  以下) は、電子顕微鏡や SEM-FIB 用の試料搬送治具も使えるように特注のパスボックス形状としている。電子顕微鏡の試料は実体顕微鏡下で試料ホルダーに設置することが多く、実体顕微鏡に合わせたグローブボックスの開発などもするなど、さまざまなノウハウを積み上げている。



図 3-9 透過電子顕微鏡用の雰囲気制御試料搬送システムの一例

⑧ 試料走査型共焦点電子顕微鏡法の開発

共焦点電子顕微鏡法 (Scanning Confocal Electron Microscopy (SCEM)) は、光学の共焦点顕微鏡の電子版であり、試料の深さ情報取得を可能にする方法である。従来は電子顕微鏡に用いられている磁界レンズの収差によって、用いることができる収束角が数 mrad に制限されていたが、最近の補正技術の発展に伴いその可能性が注目を集めている。サブテーマ参加者は過去に試料をピエゾ素子によって駆動し、且つ円環状の絞りをを用いる事で深さ分解された像を世界に先駆けて取得しているが、これを収差補正装置を収束系と結像系、それぞれに備えた装置で実現することで、深さ分解能を大幅に向上させカーボンに担持された触媒粒子の 3 次元観察に成功した。これまでの環状暗視野(Annular Dark-Field:ADF) STEM 像では分解することのできなかった、担持物上の触媒粒子の位置を明瞭に観察することが可能となり、環境材料への応用が期待される。さらにイギリス Oxford 大学との共同研究により、エネルギーフィルター共焦点顕微鏡像 (EF-SCEM) を実現した。SiO<sub>2</sub> のメソポーラス球中の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の位置を明瞭に観察することに成功している。



関連発表論文

- 1) A. Hashimoto, P. Wang, M. Shimojo, K. Mitsuishi, P.D. Nellist, A. I. Kirkland, and M. Takeguchi, “Three-dimensional analysis of nanoparticles on carbon support using aberrationcorrected scanning confocal electron microscopy”, Applied Physics Letters 101, (2012) 253108.
- 2) Xi. Zhang, M. Takeguchi, A. Hashimoto, K. Mitsuishi, P.Wang, P.D. Nellist, A. I. Kirkland, M. Tezuka and M. Shimojo, “Three-dimensional observation of SiO<sub>2</sub> hollow spheres with a double-shell structure using aberration-corrected scanning confocal electron microscopy”, Journal of Electron Microscopy 61 (2012) 159-169.

- 3) P. Wang, A. Hashimoto, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Shimojo, Y. Zhu, M. Okuda, A. I. Kirkland and P.D. Nellist, "Three-dimensional elemental mapping of hollow  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  mesoporous spheres using scanning confocal electron microscopy" Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 213117.
- 4) K. Mitsuishi, A. Hashimoto, M. Takeguchi, M. Shimojo and K. Ishizuka, "Imaging properties of bright-field and annular-dark-field scanning confocal electron microscopy II. Point spread function analysis", Ultramicroscopy 112 (2012) 53-60.
- 5) P. Wang, A. J. D' Alfonso, A. Hashimoto, A. J. Morgan, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Shimojo, A. I. Kirkland, L. J. Allen, P. D. Nellist, "Contrast in atomically resolved EF-SCM imaging", Ultramicroscopy 134 (2013) 185-192.

⑨ ピエゾ駆動型試料走査型電子顕微鏡試料ホルダーによるホログラフィーへの展開

共焦点電子顕微鏡法で培ったピエゾ素子により、光学系を変えることなく、試料位置をピエゾ素子によってサブナノメートルの精度で制御する技術を用い、試料を一方向にスキャンしつつホログラムを取得する新しいホログラフィー手法を提案し、その位相回復法を検討した。得られる干渉縞の、検出器上のある線上での強度をスキャン位置に対して並べていく事で、複雑な処理をすることなしに位相像を得ることが可能である。また、縞走査法と同様の処理によって位相を回復することも可能である。検出器のピクセルサイズの整数倍から意図的にずらした試料走査のステップを用いる事で、超解像の手法により検出器のピクセルサイズよりも高い分解能で位相再生を行おう手法も提案している。

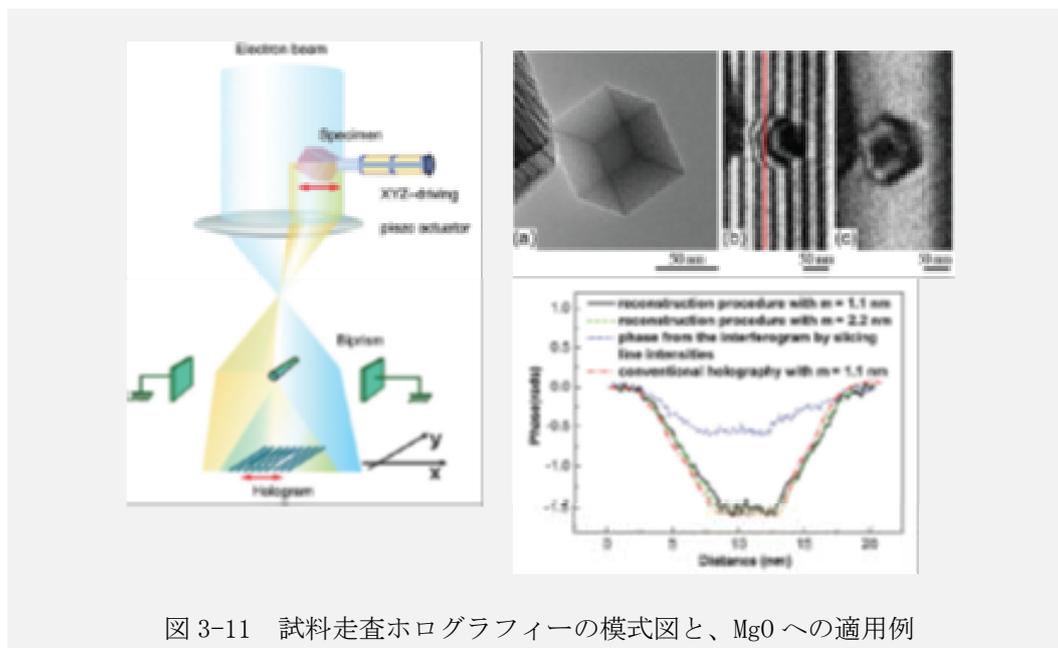


図 3-11 試料走査ホログラフィーの模式図と、MgO への適用例

関連発表論文

- 1) D. Lei, K. Mitsuishi, K. Harada, M. Shimojo, D.Y. Ju, M. Takeguchi, "Direct acquisition of

- interferogram by stage scanning in electron interferometry”, MICROSCOPY 62 (2013) 563-570.
- 2) D. Lei, K. Mitsuishi, K. Harada, M. Shimojo, D.Y. Ju, M. Takeguchi, “Mapping of phase distribution in electron holography with a stage-scanning system”, Materials Science Forum 750 (2013) 152-155.
- 3) D. Lei, K. Mitsuishi, K. Harada, M. Shimojo, D.Y. Ju, M. Takeguchi, “Super-resolution phase reconstruction technique in electron holography with a stage-scanning system”, Jpn. J. Appl. Phys.53 (2014) 02BC23.

⑩ 光導入ホルダーによる、p-n 接合量子井戸構造の光応答のその場計測

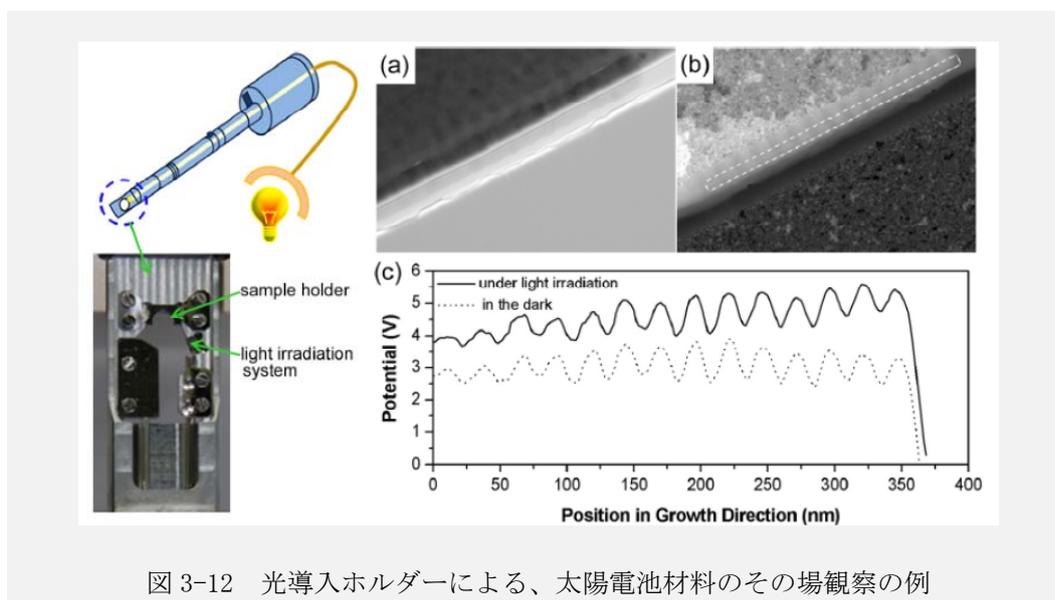


図 3-12 光導入ホルダーによる、太陽電池材料のその場観察の例

電子顕微鏡の試料位置まで光ファイバーによって光を導入することの出来るホルダーを独自に開発し、電子線ホログラフィーによる位相計測と組み合わせることで、p-n 接合量子井戸構造の光に対する応答を可視化することに成功した。p-n 接合は、多層の量子井戸構造とすることでその変換効率を大幅に向上することが出来き、様々な材料の組み合わせによる量子井戸構造が作製されているが、その微細構造やナノメートルオーダーの動作機構はまだ十分には理解されていない。電子線ホログラフィーは試料を透過した電子線の位相を計測することで内部電位を計測することが可能であり、さらに光照射が可能なホルダーと組み合わせることで、光による内部電位の変化を捉える事が可能となる。これらの計測を通じて、量子井戸構造を最適化していく事で、高い変換効率デバイスの作製に貢献していく事が期待される。

関連発表論文

- 1) J. Xing, M. Takeguchi, A. Hashimoto, J. Cao, and J. Ye, “Visualizing the photovoltaic

behavior of a type-II p-n heterojunction superstructure” , Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 163105.

### ⑩ 全固体2次電池材料中の欠陥構造と伝導特性の関係評価

サブテーマ参画者は、ナノ材料科学環境拠点 (GREEN) と共同で、全固体2次電池に用いられる固体電解質に対し高分解能 ADF-STEM 観察を行うことで、Li 伝導の阻害要因となる欠陥の存在と、その構造を明らかにした。またエピタキシャル成長された膜に対して多方向から観察を行う事で膜中の逆位相境界の分布を明らかにし、これを Li 伝導度の評価と関連付けることで欠陥の Li 伝導に与える影響を評価することに成功した。同様の手法は他の電池材料にも応用することが出来、電子顕微鏡の有効性が電池材料でも示された。

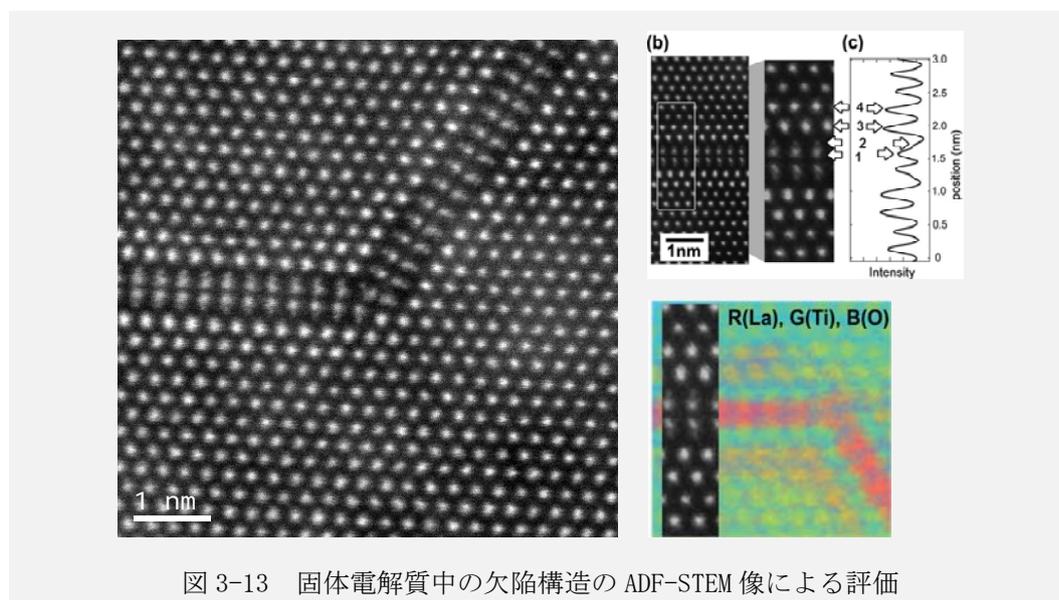


図 3-13 固体電解質中の欠陥構造の ADF-STEM 像による評価

#### 関連発表論文

- 1) K. Mitsuishi, T. Ohnishi, Y. Tanaka, K. Watanabe, I. Sakaguchi, N. Ishida, M. Takeguchi, T. Ohno, D. Fujita, and K. Takada “Nazca Lines by La ordering in  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  ion-conductive perovskite” , Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 073903.
- 2) T. Kwon, T. Ohnishi, K. Mitsuishi, T.C. Ozawa, K. Takada, “Synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  epitaxial thin films using a sol-gel method” , Journal of Power Sources 274 (2015) 417-423.
- 3) T. Ohnishi, K. Mitsuishi, K. Nishio, and K. Takada, “Epitaxy of  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  Films and the Influence of La Ordering on Li-Ion Conduction” , Chem. Mater. 2015, 27, 1233-1241.

### 3. 3. 5 展望 材料イノベーションをもたらす先端計測技術を目指して

本サブテーマにおいては、試料走査型 3 次元計測技術と、単原子分析電顕技術を大きな柱として技術開発し、社会ニーズの大きな環境エネルギー関連材料などへの展開をはかった。プロジェクト期間中に整備された球面収差補正装置などを利用するなどして、当初の目的は果たされたと考えている。加えて材料展開をはかるなかで計測手法の新たな応用先が開けるなど、当初の計画以上の成果が得られた。例えば Li 電池関連材料を念頭に置いて開発していた要素技術が、嫌気性を示す他の新物質へも応用できるなどが、一例である。開発した計測技術は、NIMS 内の研究者のみならず、ナノプラットフォーム事業や、元素戦略プロジェクト、NIMS 内の企業連携センターや共同研究などで、他の材料研究者との共同研究にも展開した。解析した材料は、論文等で発表したものでは、グラフェンや酸化ナノシートなどの 2 次元物質、新規超伝導材料や酸化高温超伝導線材、SiAlON 蛍光体材料、Li 電池関連材料群、触媒、準結晶、各種酸化物、窒化物等、多岐にわたっている。

従来よりも優れた計測手法が実用材料の評価に役に立つかどうかは、自明では無い。「試料損傷」や「定量性」「検出感度」「物性同時計測」「時間分解能」「観察中の雰囲気制御」など、まだ多くの材料開発上の要求に応えられていない課題がある。球面収差補正装置とモノクロメーターにより、加速電圧を最適化して高空間/高エネルギー分解能が実現できるようになったが、試料損傷がボトルネックとなり、十分な信号が得られないため、高感度計測が妨げられている。低加速電圧化した時の空間分解能の低下も、今後の課題である。

他の分析手法と比べ電子顕微鏡は空間分解能が優れているが、検出感度は必ずしも実用材料の解析に対応できていない。装置の性能競争としての空間分解能ではなく、分析感度や定量精度などが今後求められると考えられる。加えて、我々の計測結果が利用されやすいような、解析データベースの提供などが、今後の NIMS 研究に求められている責務だと考えている。

本プロジェクトを進めるにあたり、参画して頂いた NIMS 職員の他、ご指導ご協力頂いた NIMS 内外の先生方および電子顕微鏡装置あるいは周辺機器メーカーの方々にも心より感謝申し上げます。