

3次元電子顕微鏡観察の新たな展開の検討

所属 表界面構造・物性ユニット 電子顕微鏡グループ 長谷川 明

1. 背景・目的

通常の透過電子顕微鏡法では試料を透過した電子線は試料の後方に電子線入射方向の試料の2次元の投映像を形成する。そのため、観察対象の電子線入射方向の位置関係は不明なことが多い。3次元電子顕微鏡法（透過電子顕微鏡トモグラフィー、3D電顕法）では試料を一定軸に対しステップ的に傾斜し、シリーズ像を取得し、そのシリーズ像から観察対象の3次元構造を再構成する。3D電顕法は比較的に新しい手法であり、分解能の向上や、試料へ照射損傷の低減、各種材料への適応などに課題がまた多い。本研究では、3D電顕法を先端機能性材料への適応を試み、試料製作、照射損傷低減、分解能向上などを検討し、機能性ポラスポリマー（polysulfone、PSF）、IMD（Internal Mg Diffusion）工法で製作した超電導 MgB_2 線材の3D構造を解析した。

2. 研究成果

2. 1. ポラスポリマー材料 PSF の3D構造解析

ナノポラス材料は、有害ガス分離・吸着などに利用できるので、盛んに研究されている。NIMSでは従来の相分離製法に新しいコンセプトを導入し、ネットワーク状ナノファイバー構造を有するナノポラスポリマー材料の製作が成功した¹⁻²⁾。SEM観察、ガス吸着測定などにより、比表面積が大きいことがわかった。このネットワーク状高分子ナノファイバーは、5-20 nmの貫通したナノ細孔を多数持ち、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を越える大きな比表面積を示すことを見出した。一方、内部空孔の連結状態の確認、空孔率の直接的な測定の評価はこの材料の応用の面において、重要である。3D電顕法を用いて、ナノポラス材料の直接構造観察、空孔率、比表面積の定量解析を試みた。

TEM試料は2種の方法で製作した。エタノールに浸漬した材料片を液体窒素で凍結・破碎した。(1)破碎片は樹脂に包埋し、クライオウルトラミクロトームにより厚さ約300 nmの切片を作製した。

(2)樹脂に包埋しなく、冷却試料ホルダーで120KでFIBで厚さ~100nmの薄膜を直接製作した。切片、およびFIBで製作した薄膜はオスミウム蒸気で染色後、JEM-2100Fで観察した。電子線トモグラフィーは傾斜ステップ 1° 或いは 2° で実施し、傾斜角度範囲を最大 $-70^\circ \sim +70^\circ$ に設定した。

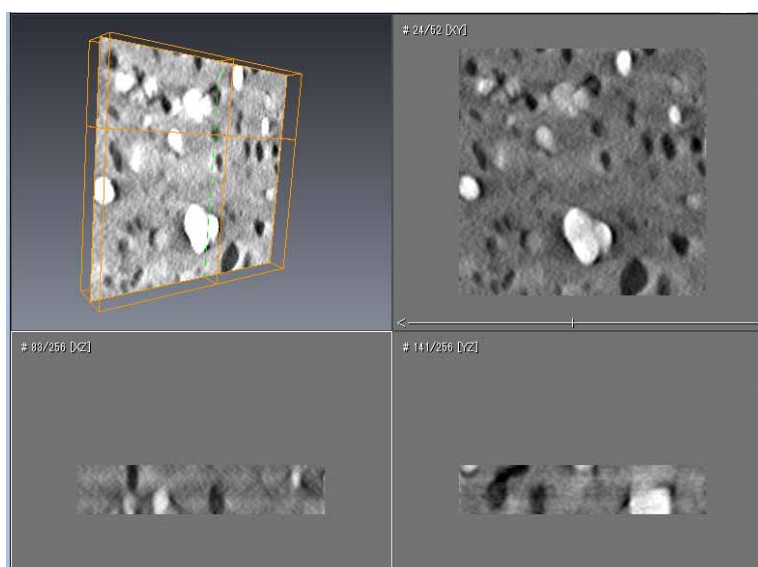


Fig.1 Porous PSF. The slice images of the tomogram reconstructed from a tilt series image.

画像シリーズの取得および3次元像の再構成はGatan社製ソフトを使用した。3次元の可視化にはソフトAVIZOを利用した。

Fig. 1は試料作製法(1)で製作した試料の傾斜シリーズ像から得た3次元再構成断層像である。黒コントラスト場所は樹脂が充填されたポア、白コントラストは樹脂が充填されていないポア(ボイド)である。~20 nmサイズ以上のポアが明瞭に観察された。ポアが材料を貫通及びお互い連結していることが確認できた。断面スライス像から、ポアに対応するコントラストを選出し、ポアのスライスの占める面積及びポアとPSF基材の境界線の長さを計測した。それらにより、ポラスPSF材の体積に占める空洞率及び比表面積を計算した。それぞれ、0.25と、41.2 m² g⁻¹であった。これはサイズ~20 nm以上のポアの部分と相応すると考える。20 nm以上サイズにおいて、試料の空孔率、比表面積、粒子分布はガス吸着実験などで測定した結果とほぼ一致している。Fig. 2にはポアサイズ分布を示す。

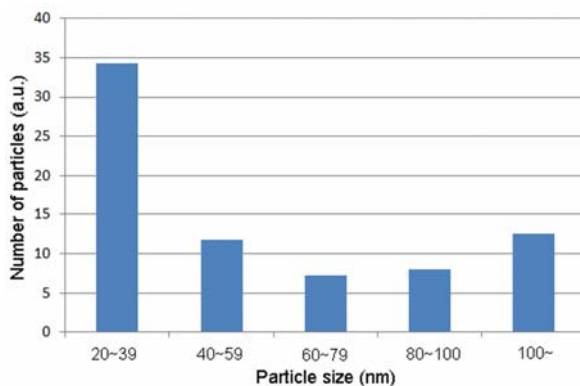


Fig. 2 Porous PSF. Size distribution of pores obtained from the slice images.

しかし、ガス吸着実験などで予想された多数の5~20 nmのポアは判明できなかった。樹脂包埋することや、試料厚さは300 nmの、透過電顕試料としてやや厚いなどにより、微細孔のコントラストが弱くなり、検出しにくい状態になっていることと考えられた。試料作製法を改善し、(2)の作製法を適用した。さらに電子線照射損傷低減手法として、STEM観察法を採用、ビームサイズや、画像取得のために電子線照射量や、画質などのバランスを考慮などの工夫をした。Fig. 3にはその結果を示している。(a)は3D再構成されたtomogramのスライス像。暗いコントラストはポアを対応し、サイズ~5 nm以上のポアが観察された。(b) tomogram

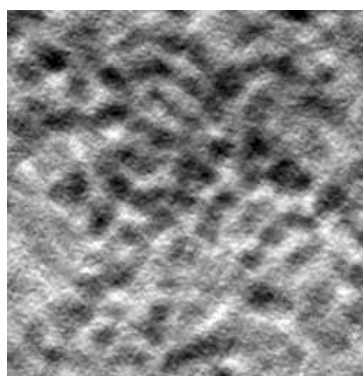


Fig. 3(a) Porous PSF. A slice image of the tomogram. Black contrasts are pores. Size of image 138 nm × 138 nm

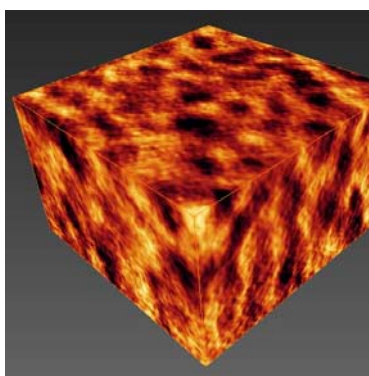


Fig. 3(b) 3D view of a tomogram. The size of the block: 84 x 84 x 54 (H) (nm³)

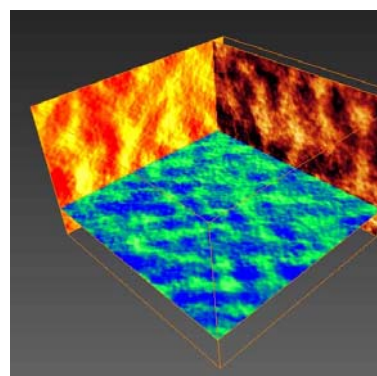


Fig. 3(c) 3D slice view of the tomogram. The size of the block: 84 x 84 x 54 (H) (nm³)

の一部の3Dブロック。(c)はそのブロックの3Dスライス像。ポアーの3D形状およびその繋ぎが判明できる。樹脂包埋しない試料製作法の有効性を確認された。

2. 2. IMD法で製作したMgB₂超伝導線材中ナノMgO結晶分布解析

MgB₂は2001年に発見された超伝導性を有する物質であり、優れた性能を持つため、実用にもっとも有望な超伝導材料の一つとされている。一方、臨界電流J_cが実用までにはまた十分高くないという問題があり、それを解決する研究が盛んに行われている。今までの研究では、純MgB₂よりも、都合のよい不純物を導入した方はJ_cが高いことがわかっている。MgOは通常のMgB₂製造工程では除去し難い不純物の一種であるが、ナノサイズ、さらに密度、分布がよければ、磁束のピンニング効果のため、MgB₂のJ_cを改善する効果があると考えられている。そのため、そのサイズ、分布の評価は重要である。本研究では、TEMトモグラフィー法などにより、IMD (Internal Mg Diffusion) 工法³⁾で製作したMgB₂、及びSiC添加したMgB₂線材中のMgO結晶の3次元分布を観察し、それ結果とMgB₂線材の超伝導性能の関連を検討する。

IMD工法でMgB₂、及びSiC添加したMgB₂線材を製作した⁵⁻⁶⁾。SiC添加線材はSiC添加しなかった線材より、大きいJ_c値を示した。2種の線材からFIBでTEM試料を製作した。観察に透過型電子顕微鏡JEM-2100F, JEM-3000Fなどを用いた。

2種の試料にも、結晶粒を有する領域とアモルファス領域があることがTEM観察法、電子回折法により確認した。SiC未添加試料の結晶領域にMgB₂, MgOの結晶が存在していたが、SiC添加試料の結晶領域にMgB₂, MgO, Mg₂Siの結晶が存在していた。EDSマッピング、EELSマッピング法により、アモルファス領域では、Boronであることが分かった。また、OはMgOの状態で存在していると考えられるが、

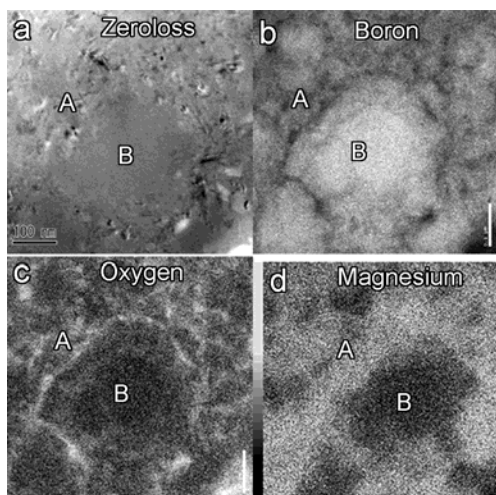


Fig.4 Elemental distribution of a MgB₂ specimen without addition of SiC. (a): EELS zero-loss image; (b) and (c): EELS maps of boron and oxygen; (d): EDS map of magnesium. A and B indicate crystalline area and amorphous area, respectively.

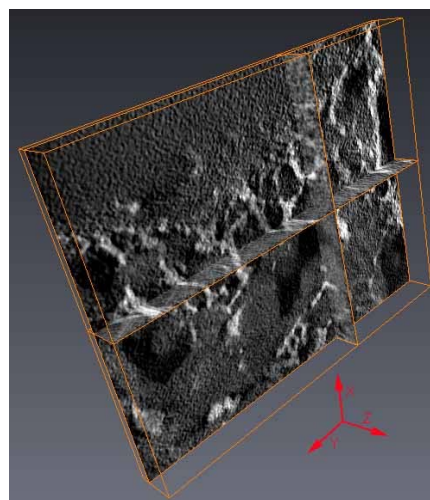


Fig.5 A 3D orthoslice image of the tomogram showing 3D-distribution of MgO in MgB₂ without doping of SiC. The bright contrast area is considered as MgO crystals.

2種の試料にその分布は異なることが判明された。Fig. 4にはSiC未添加試料の元素マッピングを示している。SiC未添加試料では、0(MgOの状態)はアモルファス領域の周りにレーヤ状に分布しているのに対し、SiC添加試料では、0はアモルファス領域の周りの結晶領域にほぼ均一に分散していることがわかった(ここで図に示していない)。

また、MgOは他の物質より質量密度が高いため、HAADFでは、明るいコントラストで観察された。その明るいコントラストを利用して、HAADF傾斜シリーズ像を取得し、3次元解析をした。傾斜シリーズ画像の取得条件：傾斜角度、 $-69 \sim 69$ 度、傾斜角度ステップ、3度。Gatan社製のソフトを用いて、画像取得及び3次元再構成をした。Fig. 5には、HAADFシリーズの一例と3次元構成したtomogramの断層像を示す。MgOナノ結晶は3次元的なレーヤ状に高密度に分布していることが確認された。MgOナノ結晶の分布特徴はそれぞれ線材の超伝導性能と関連していると考えられ、分散しているMgOナノ結晶粒は磁束ピーニングセンターになり、SiC添加線材の J_c の改善に寄与していたと考えられた。

3. 展望

電子顕微鏡トモグラフィーは複雑構造、或いは異質介在物の分布の解析に有力の方法である。今後とも展開すると考えている。画像取得の所要時間、最新再構成手法の導入などは重要と考えている。

参考文献

- 1) S. Samitsu, *et al*, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2653.
- 2) M. Krishnan, *et al*, *Chem. Commun.* 50 (2014) 9393.
- 3) J. Hur, K. Togano, A. Mastumoto, H. Kumakura, H. Wada, K. Kimura, *Supercond. Sci. Technol.* 21 (2008) 032001(4pp).
- 4) M. Song, S. Samitsu, I. Ichinose, 2015 International conference on nanospace materials (ICNM 2015), 23-25 June, 2015, Taipei, Taiwan. *Proc. ICNM 2015*, (2015) B_10
- 5) S. J. Ye, M. Song, A. Matsumoto, K. Togano, M. Takeguchi, H. Kumakura, R. Teranishi, T. Kiyoshi, *Physica C* 484 (2013) 167-170
- 6) S. J. Ye, M. Song, A. Matsumoto, K. Togano, Y. Zhang, H. Kumakura, M. Takeguchi, R. Teranishi and T. Kiyoshi, *Supercond. Sci. Technol.* 25 (2012) 125014 (7pp)
- 7) Song M. 1, Ye S. J. 1, Takeguchi M. 1, Matsumoto A. 1, Togano K. 1, Kumakura H., *Proc. 18th International Microcopy Congress (Prague, Czech Republic)*, 7-12, Spt. 2014, (2014) Paper No. 2981
- 8) M. Song, S. J. Ye, M. Takeguchi, A. Matsumoto, K. Togano, H. Kumakura, R. Teranishi, T. Kiyoshi, *Proc. APMC 10 / ICONN 2012 / ACMM 22*, 6-9 Feb., 2012, Perth, Western Australia, (2012) 699-1~699-2.