

令和 元年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14805

研究課題名（和文）HAADF-STEM法による蛍光体材料中ドーパントの3次元分布解析

研究課題名（英文）Three-dimensional analysis of dopant atoms in phosphors via HAADF-STEM imaging

研究代表者

齊藤 元貴 (Saito, Genki)

北海道大学・工学研究院・特任助教

研究者番号：00749278

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：材料中のドーパント原子の3次元分布解析は、材料特性を理解する上で重要である。本研究は、HAADF-STEM法において、デフォーカス量を細かく変化させ、取得した像強度プロファイルを解析することでドーパントの空間分布を解析する、「スルーフォーカスHAADF-STEM法」を開発し、Ca-SiAlON蛍光体中のEuドーパント原子の空間分布を解析した。マルチスライス法による像計算より、電子線の収束半角が大きいほど原子カラムへの電子チャネリングの影響が少なくなり、焦点深度が浅くなることから、深さ分解能が向上した。実際の観察から得られた各原子カラムの像強度プロファイルより、Euの侵入位置を解析できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

- (1) X線などを用い、平均的な情報から原子の分布を解析する方法と異なり、ドーパント原子を直接観察するため、定量性の高い分析が可能となる。
- (2) 開発したドーパント原子の3次元可視化技術は、SiAlON蛍光体に限らず、他のセラミックス、金属全般に広く適用可能であり、本研究によりこれら関連分野のさらなる発展が期待できる。
- (3) 像シミュレーションは実験結果とよく一致し、原子の可視化可能性を事前の像計算で判断できる。

研究成果の概要（英文）：Three-dimensional (3D) distributional analysis of individual dopant atoms in materials is important to understand their properties. In this study, through-focus high-angle annular dark-field (HAADF) imaging was developed for 3D distributional analysis of dopant atoms in phosphors, in which the defocus was changed in narrow steps, and the contrast profile obtained for various depths at each dopant column was analyzed to determine the depth position of dopant atoms. For the analysis of Eu atoms in Ca-SiAlON, the effect of convergence semi-angle was investigated using multi-slice image simulation. Because the electron beam tends to spread instead of channeling along the atomic columns, the large convergence semi-angle greatly increased the depth resolution. Through-focus HAADF-STEM imaging was used to analyze the Eu atom distribution. The contrast depth profile recorded with a narrow step width clearly analyzed the possible depth positions of Eu atoms.

研究分野：材料科学

キーワード：電子顕微鏡 三次元観察 HAADF STEM セラミックス 蛍光体 透過型電子顕微鏡 ドーパント

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

よりエネルギー効率の高い照明として白色 LED が近年注目されている。白色 LED は青色 LED と蛍光体を組み合わせる方式が一般的であり、蛍光体としては YAG に Ce を発光中心としてドーパした黄色蛍光体や、Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 黄色蛍光体などが用いられる。一般に、ホスト材料の構造やドーパントの侵入位置、濃度および空間分布は蛍光体の発光効率や発光波長に強く影響する。ゆえに、蛍光体中のドーパント原子の侵入位置や空間的な分布の理解が、材料の特性理解に向けて重要である。

X 線等を用いた結晶構造解析により単原子を直接観察することは困難であるが、電子顕微鏡の分野では近年、空間分解能を向上させる球面収差補正装置が実用化され、環状検出器を用いた HAADF-STEM 法による原子スケールの構造や組成の分析が活発に行われている。HAADF-STEM 法ではサブオングストロームに収束した電子プローブを走査し、高角に散乱された電子を検出することで、原子スケールの構造解析を可能とし、また像コントラストは原子番号の約 2 乗に比例する。ゆえに、Eu 原子等の重元素ドーパントの直接観察に有効である。しかし、得られる情報は通常の TEM 画像と同様に、2 次元に投影したものであり、ドーパントの侵入深さや 3 次元的な空間分布の解析は困難である。

HAADF-STEM において、電子線の収束角を大きくすると焦点深度が浅くなり、数 nm 程度のある限られた深さの情報を取り出せるため、デフォーカス量を変化させ、深さ方向をセクションニングする手法 (スルーフォーカス、またはフォーカスシリーズ) が研究されてきた。この方法は装置の特別な校正や改造を必要としないため、簡便かつ汎用的ではあるが、深さ分解能が 2~3 nm 程度と大きい場合、ドーパントの 3 次元分布の解析には適さなかった。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、簡便かつ汎用的な手法であるスルーフォーカス法の深さ分解能を向上させるため、従来の深さ方向をセクションニングする考え方をさらに発展させ、図 1 に示すようにデフォーカス量をより細かく変化させ、取得した像強度プロファイルの解析により、ドーパントの空間分布を解明する手法の開発を試みた。

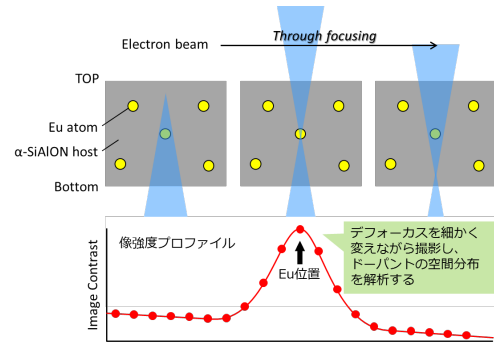


図 1. スルーフォーカス HAADF-STEM 法

## 3. 研究の方法

Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu 蛍光体粉末を機械研磨およびイオン研磨により TEM 観察用試料とした。TEM は FEI Titan cubed を用い、加速電圧 300 kV、収束半角 30 mrad で観察した。HAADF 像および電子波伝播過程のシミュレーションは、マルチスライス法による解析が実行可能なソフトウェア (Dr. Probe) を用い、フローズンフォノン法により熱散漫散乱 (TDS) の影響を近似した。図 2 は、[0001] 方向における Ca- $\alpha$ -SiAlON の構造を示す。Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu は、 $\text{Ca}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Eu}_y$  で表される酸窒化物であり、Ca と Eu は同一のサイトに侵入固溶する。本研究では、 $x$  は 0.6、 $y$  は 0.06 で固定した。

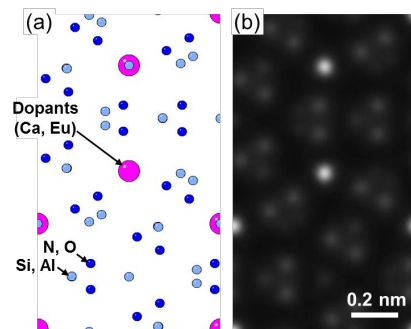


図 2. 構造モデルと計算像

## 4. 研究成果

### (1) 像シミュレーションによる観察条件の検討

Ca- $\alpha$ -SiAlON 中の Eu 原子の空間分布解析に向けて、まずマルチスライス法による像計算により、収束半角や試料厚み、デフォーカス量などの最適な観察条件を検討した。図 3 は、試料厚み 20nm、10nm の深さに Eu を配置した場合に、デフォーカスステップを 0.5nm としてスルーフォーカス撮影した場合の、ドーパント原子カラムの強度プロファイルを示す。Ca よりも Eu のほうが原子番号が大きいため、Eu の侵入位置近傍で像コントラストが高くなっており、スルーフォーカス法により Eu の侵入位置が解析可能となることがわかる。収束半角が大きいかほど電子チャネリングの影響が小さくなり、焦点深度が浅くなるため、深さ分解能が向上することがわかる。さらに、試料厚みや侵入する Ca 濃度は Eu の空間分布解析に大きく影響しないことがわかった。

### (2) HAADF-STEM による Ca- $\alpha$ -SiAlON 中の Eu 原子の空間分布解析

像シミュレーションによる観察条件の検討に基づき、収束半角は 30mrad、約 10 nm の立方体領域を、像コントラストが一定となる条件で撮影した。実際の TEM におけるデフォーカス量

は、Z 軸の精度が高いことを利用して校正した。同一箇所についてデフォーカス量を変えながら 30 枚程度撮影し、ドリフト補正を行った後、各原子カラムにおける Eu 原子の有無、またその侵入深さを像強度プロファイルより判断した。

図 4 は、観察結果の一例である。HAADF 像中の明るい点が Ca および Eu の原子カラムに対応し、それぞれの明るさがデフォーカス量に依存して変化していることがわかる。例えば、a や b で示されるカラムの像コントラストのプロファイルは(a)および(b)に示される通りであり、プロファイルをローレンツ関数でフィッティングすることで、原子の侵入位置を特定した。同一カラムに Eu が 2 つ以上存在する場合や、まったく存在しない場合もあった。上記の手順を、3 箇所を観察領域の全原子カラムに対して行い、得られた Eu の空間分布を図 5 に示す。Eu の空間分布を評価するために、動径分布関数を用いた。まず、Eu がランダムに分布した場合の動径分布関数を算出し、実験で得られた動径分布関数と比較した。その結果、Eu の空間分布はランダム分布を仮定したモデルとよく一致することがわかった。

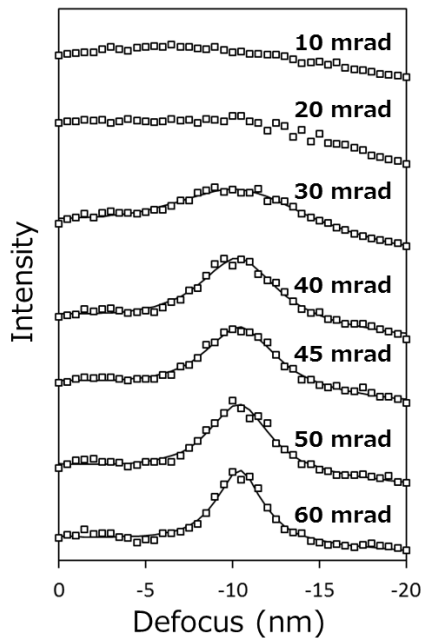


図 3. 収束半角の影響

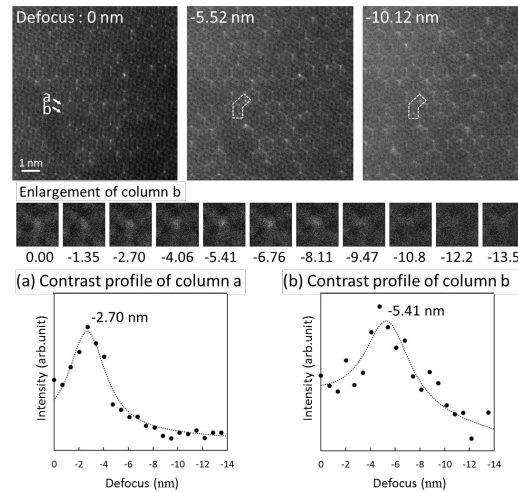


図 4. 観察結果

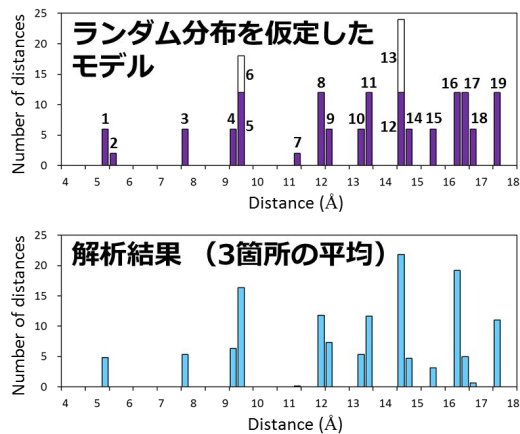
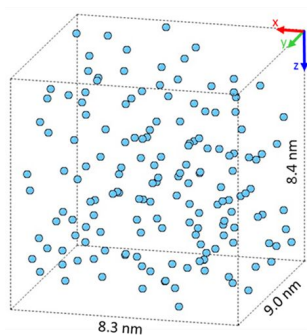


図 5. Eu の空間分布と動径分布関数

### (3) 深さ分解能の向上に向けた検討

まず、より大きな収束半角の利用について検討した。収束半角が大きいほど色収差の影響が大きくなるほか、装置上の制約もある。そこで、九州大学の ARM の利用を検討した。色収差の影響を考慮した像計算の結果、北大の Titna (300kV、30 mrad、 $E=0.8\text{eV}$ ) に比較して、九州大学の ARM (200kV、60mrad、 $E=0.5\text{eV}$ ) のほうが深さ分解能が 2 倍以上向上する可能性が示された。しかしながら、60 mrad では試料ダメージが大きく、ダメージ軽減のためプローブ電流を低く抑える必要が生じ、空間分解能が低下し、Eu の侵入深さを評価できなかった。深さ分解能の向上を検討する際は、色収差や、試料ダメージ、像のぼけ (ソースサイズ) の影響も考慮して条件を検討する必要があるとわかった。

次に、[001]方向からの観察では奥行き方向に隣接する Eu 原子の位置決定が困難であるため、[100]方向からの観察も検討した。[100]方向からの観察で得られた動径分布関数もランダム分布と一致し、結果の妥当性が示された。

#### (4) まとめと今後

Ca- $\alpha$ -SiAlON 中の Eu 原子の解析をスルーフォーカス HAADF-STEM 法により行うことができた。ドーパント侵入深さを高精度に分析するには、空間分解能を低下させない範囲で大きな収束半角を用いることが必要であることがわかった。SiAlON 中の Ca 原子の空間密度が低く、Eu との原子番号の差が大きいことも空間分布解析に有利であった。結晶性材料の場合、複数の観察方位が可能となる。奥行き方向の原子密度が低く、原子番号の差が大きい条件で、ドーパント侵入深さの解析が可能となる。今後、YAG:Ce 中の Ce の空間分布解析を行う予定である。

#### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

- (1) G. Saito, Y. Kunisada, T. Watanabe, X. Yi, T. Nomura, N. Sakaguchi, T. Akiyama, "Combustion synthesis of AlN doped with carbon and oxygen", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 102, pp. 524-532 (2019). 査読有  
<https://doi.org/10.1111/jace.15947>
- (2) H. Sasaki, G. Saito, N. Sakaguchi, R. Ota, H. Takahashi, "Crystalline Evaluation of Size-Controlled Silicon and Silicon Oxide Nanoparticles Produced by Solution Plasma Discharge", Materials Transactions, Vol.60 pp. 688-692 (2019). 査読有  
<https://doi.org/10.2320/matertrans.MC201810>
- (3) Y. Kunisada, G. Saito, K. Hayami, T. Nomura, N. Sakaguchi, "Sr Substitution Effects on Atomic and Local Electronic Structure of Ca<sub>2</sub>AlMnO<sub>5+</sub>", Surface and Interface Analysis, Vol. 51, pp. 65-69 (2019). 査読有  
<https://doi.org/10.1002/sia.6549>
- (4) G. Saito, H. Sasaki, H. Takahashi, N. Sakaguchi, "Solution-Plasma-Mediated Synthesis of Si Nanoparticles for Anode Material of Lithium-Ion Batteries", Nanomaterials, Vol. 8, pp. 286 (2018). 査読有  
<https://doi.org/10.3390/nano8050286>
- (5) J. Ohyama, C. Zhu, G. Saito, M. Haga, T. Nomura, N. Sakaguchi, T. Akiyama, "Combustion synthesis of YAG:Ce phosphors via the thermite reaction of aluminum" Journal of Rare Earths, Vol. 36, pp. 248-256 (2018). 査読有  
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.06.014>
- (6) G. Saito, Y. Kunisada, N. Sakaguchi, T. Nomura, T. Akiyama, "Combustion synthesis of Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> phosphors with different Ca concentrations and diluent ratios" Journal of the American Ceramic Society, Vol. 43, pp. 12396-12401 (2017). 査読有  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.106>
- (7) N. Sakaguchi, F. Yamaki, G. Saito, Y. Kunisada, "Estimating the Spatial Distribution of Ca Dopants in  $\alpha$ -SiAlON by Statistical Analysis of HAADF-STEM Image" Materials Transactions, Vol. 58, pp. 1341-1345 (2017). 査読有  
<http://doi.org/10.2320/matertrans.MAW201705>

〔学会発表〕(計 9 件)

- (1) 齊藤元貴, 國貞雄治, 渡邊拓海, 能村貴宏, 衣雪梅, 坂口紀史, 秋山友宏 "炭素および酸素をドーブした AlN の燃焼合成" 日本金属学会 2018 年秋期講演大会, 仙台, 2018 年 9 月.
- (2) 齊藤元貴, 國貞雄治, 坂口紀史 "HAADF-STEM 法による蛍光体材料中ドーパントの空間分布解析" 日本顕微鏡学会第 74 回学術講演会, 久留米, 2018 年 5 月.
- (3) 齊藤元貴, 國貞雄治, 坂口紀史 "HAADF-STEM 法によるドーパント分布解析における電子チャネリングの影響" 日本金属学会 2018 年春期講演大会, 千葉, 2018 年 3 月.
- (4) 齊藤元貴, 國貞雄治, 坂口紀史 "HAADF-STEM 法によるドーパント分布解析におけるフォーカス依存性" 平成 29 年度公益社団法人日本顕微鏡学会 北海道支部学術講演会, 札幌, 2017 年 12 月
- (5) 齊藤元貴, 八巻風太, 國貞雄治, 坂口紀史 "スルーフォーカス HAADF-STEM 法によるドーパント分布解析における収束角の影響" 日本金属学会 2017 年秋期講演大会, 札幌, 2017 年 9 月
- (6) 齊藤元貴, 八巻風太, 國貞雄治, 坂口紀史 "スルーフォーカス HAADF-STEM 法による Ca- $\alpha$ -SiAlON 中 Eu 原子の 3 次元分布解析" 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会, 札幌, 2017 年 5 月.
- (7) 坂口紀史, 八巻風太, 齊藤元貴, 國貞雄治 "HAADF-STEM による  $\alpha$ -SiAlON 中の Ca 分布評価" 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会, 札幌, 2017 年 5 月.



〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：窒化アルミニウムの製造方法

発明者：秋山友宏、仙田竜也、能村貴宏、齊籐元貴、福永豊

権利者：同上

種類：特許

番号：特許願 2018-217577 号

出願年：2018 年

国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/LIFM/sialon.html>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。