

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15014

研究課題名（和文）走査透過型電子顕微鏡による局所領域における化学結合電子の可視化手法の開発

研究課題名（英文）Development of a method for visualising chemical bonds in the local area using scanning transmission electron microscopy.

研究代表者

関 岳人 (Seki, Takehito)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：90848558

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）：本研究では、原子スケールでの電磁場観察を行える微分位相コントラスト法をシミュレーション手法と組み合わせることで化学結合電子の可視化手法の開発を行った。微分位相コントラスト法の結像理論を構築し、実験データを再現する電子分布を反復シミュレーションにより求めるアルゴリズムを開発した。ノイズのないシミュレーションデータをテストデータとしてアルゴリズムの検証を行い、実際の実験データにも適用を行った。今後局所領域における化学結合の可視化への応用が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

材料の特性は、しばしば界面などの局所領域において発現する。走査透過電子顕微鏡法はこれまで局所領域における原子配列の観察に用いられてきたが、触媒や電気物性などの材料物性は、原子配列のみならず電子の分布に依存するため、電子分布を明らかにする手法開発が求められてきた。本研究で開発した手法を用いて局所領域の電子分布を明らかにすることで、材料研究が加速すると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, a visualisation method for chemical bonds was developed by combining the differential phase contrast method, which allows the observation of electromagnetic fields on an atomic scale, with a simulation method. The imaging theory of the differential phase contrast method was developed, and an algorithm was developed to obtain an electron distribution that reproduces the experimental data by iterative simulation. The algorithm was validated using noiseless simulation data as test data and applied to actual experimental data. The algorithm is expected to be applied to the visualisation of chemical bonds in local regions.

研究分野：電子顕微鏡法

キーワード：走査透過電子顕微鏡 微分位相コントラスト

1. 研究開始当初の背景

材料の特性は、しばしば界面などの局所領域で発現する。走査透過電子顕微鏡 (STEM) は局所領域の原子配列を直接観察できることから、材料研究において広く用いられてきた。しかしながら、電子物性や触媒などの特性を支配する化学結合に関連する電子分布の直接観察はこれまで不可能であった。STEM の一手法である微分位相コントラスト (DPC) 法は高い分解能で電磁場を可視化することができ、原子サイズに収束した電子線を用いた場合には原子核と電子雲の作る電場を可視化することも可能である。DPC 法で計測したデータには化学結合電子の分布の情報も含まれているはずであるが、電子線が試料内で多重散乱を起こすために、その解釈が困難であった。

2. 研究の目的

本研究では DPC STEM 法とそのシミュレーションを組み合わせることで、多重散乱の効果を取り除き、化学結合電子に関する情報を抽出する手法を開発することで、局所領域における化学結合電子を可視化することを目的とした。

3. 研究の方法

DPC STEM 法の線形結像理論の構築を行った。これまで透過電子顕微鏡法の結像理論は主に弱位相物体近似によって行われてきたが、本研究では試料の厚みの効果を取り込んで結像理論の構築を行った。新しく構築した結像理論に基づいて、DPC 像から試料内の電場と電荷の分布を推定することが可能であるが、本結像理論は線形近似に基づき多重散乱が考慮されていないため、さらに多重散乱の影響を取り除き精度よく電場と電荷の分布を推定するアルゴリズムの開発を行った。アルゴリズムは、繰り返し多重散乱を考慮した DPC 像シミュレーションを行うことで、実験で得られた DPC 像とシミュレーションで得られた DPC 像を一致させるように電場と電荷の分布を精密化することを試みた。ノイズのない DPC 計算像をテストデータとして、開発したアルゴリズムの有効性を検討した。また実験で得られた DPC 像へもアルゴリズムの適用を行い、化学結合に関わる電子分布の推定を試みた。

4. 研究成果

線形近似の範囲内では、コントラスト伝達関数を求めることで結像を議論することができる。これまでの理論では試料の厚みは無視されてきたが、焦点深度よりも試料の厚みが厚くなると、試料位置によって、実行的なデフォーカス量が異なるため、結像特性の記述が不十分になる。そこで本研究では、従来のコントラスト伝達関数を試料の厚みに沿って積分することで、試料厚みの効果を取り込んだ。厚みを考慮したその結果、DPC 像は電子プローブが試料の膜厚中央に収束したときにコントラストが最大化することが分かった。この結果は、実験事実や多重散乱を考慮した計算に合致しており、線形近似でありながら DPC STEM の結像特性をよく記述していると判断できた。

続いて、電場と電荷分布の推定において多重散乱効果を取り除くアルゴリズムの開発を行った。アルゴリズムは図 1 に示すように反復的に電場・電荷分布推定を行う。まず、構築した線形結像理論を用いて DPC 像から電場・電荷分布を推定する。推定した電場・電荷分布に基づいて DPC 像のシミュレーションを行う。推定した電場・電荷分布は多重散乱を考慮していないために、シミュレーションで得られた DPC 像は実験で得られた DPC 像と異なるため、この残差に基づいて、推定電場・電荷分布を精密化する。この手順を反復的に行い、残差が十分に小さくなるまで精密化を行う。テストデータとして Si 結晶の DPC 像をシミュレーションにより作成し、反復アルゴリズムの有効性確認を行った。図 2 に推定した電場・電荷分布に対応する静電ポテンシャルを示す。多重散乱を考慮しない場合には原子まわりに三角形のコントラストが現れているのに対し、反復アルゴリズムにより多重散乱を考慮して推定した静電ポテンシャルでは原子周囲に等方的なコントラストが現れており、正しく推定ができていることが分かる。本手法を SrTiO₃ の実験データへもさらに適用をしたところ、その結果は第一原理計算により計算した電子分布の結果によく一致し、SrTiO₃ におけるイオン結合性をとらえることができたと考えられる。今後界面などの局所領域へ本手法を適用することで、局所領域における化学結合の可視化への応用が期待される。

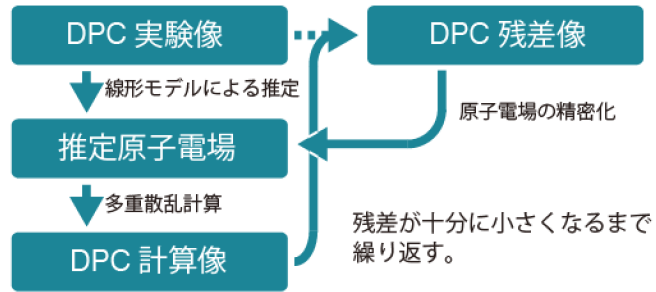


図 1 原子電場を推定する反復アルゴリズム

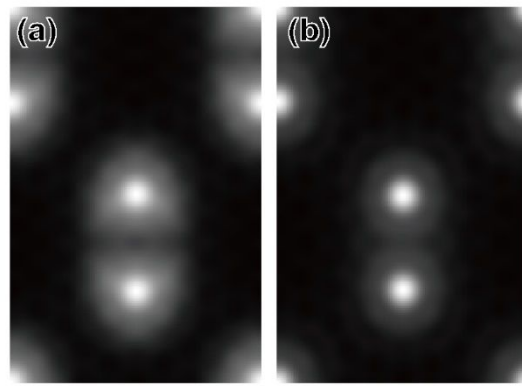


図 2 (a) 多重散乱を考慮しないで推定した静電ポテンシャル。(b) 反復アルゴリズムにより多重散乱の効果を考えて推定した静電ポテンシャル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Takehito Seki, Kushagra Khare, Yoshiki O. Murakami, Satoko Toyama, Gabriel S?nchez-Santolino, Hirokazu Sasaki, Scott D. Findlay, Timothy C. Petersen, Yuichi Ikuhara, Naoya Shibata	4. 巻 240
2. 論文標題 Linear imaging theory for differential phase contrast and other phase imaging modes in scanning transmission electron microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 113580
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2022.113580	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 河野 祐二, 関 岳人, 森下 茂幸, 柴田 直哉	4. 巻 57
2. 論文標題 原子分解能磁場フリー電子顕微鏡の開発と原子磁場観察	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 顕微鏡	6. 最初と最後の頁 131-138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11410/kenbikyo.57.3_131	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 大江 耕介, 関 岳人, 河野 祐二, 中村 明穂, 幾原 雄一, 柴田 直哉	4. 巻 57
2. 論文標題 OBF STEM 法を利用した低ドーズ原子分解能観察	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 顕微鏡	6. 最初と最後の頁 49-53
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11410/kenbikyo.57.2_49	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 遠山 慧子, 関 岳人, 蟹谷 裕也, 富谷 茂隆, 幾原 雄一, 柴田 直哉	4. 巻 142
2. 論文標題 微分位相コントラストSTEMを用いたGaN/AlGaInGaNマルチヘテロ接合の局所電場観察	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 電気学会論文誌C (電子・情報・システム部門誌)	6. 最初と最後の頁 367-372
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1541/ieejeiss.142.367	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Satoko Toyama, Takehito Seki, Yuya Kanitani, Yoshihiro Kudo, Shigetaka Tomiya, Yuichi Ikuhara, Naoya Shibata	4. 巻 238
2. 論文標題 Quantitative electric field mapping in semiconductor heterostructures via tilt-scan averaged DPC STEM	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 113538
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2022.113538	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toyama Satoko, Seki Takehito, Kanitani Yuya, Kudo Yoshihiro, Tomiya Shigetaka, Ikuhara Yuichi, Shibata Naoya	4. 巻 18
2. 論文標題 Real-space observation of a two-dimensional electron gas at semiconductor heterointerfaces	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 521 ~ 528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41565-023-01349-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kohno Yuji, Seki Takehito, Findlay Scott D., Ikuhara Yuichi, Shibata Naoya	4. 巻 602
2. 論文標題 Real-space visualization of intrinsic magnetic fields of an antiferromagnet	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 234 ~ 239
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-021-04254-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mawson T., Taplin D.J., Brown H.G., Clark L., Ishikawa R., Seki T., Ikuhara Y., Shibata N., Paganin D.M., Morgan M.J., Weyland M., Petersen T.C., Findlay S.D.	4. 巻 233
2. 論文標題 Factors limiting quantitative phase retrieval in atomic-resolution differential phase contrast scanning transmission electron microscopy using a segmented detector	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 113457 ~ 113457
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2021.113457	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Ooe, T. Seki, Y. Ikuhara, N. Shibata	4. 巻 220
2. 論文標題 Ultra-high contrast STEM imaging for segmented/pixelated detectors by maximizing the signal-to-noise ratio	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 113133
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2020.113133	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 D.G. Hopkinson, T. Seki, N. Clark, R. Chen, Y. Zou, A. Kimura, R.V. Gorbachev, T. Thomson, N. Shibata, S.J. Haigh	4. 巻 32
2. 論文標題 Nanometre imaging of Fe ₃ GeTe ₂ ferromagnetic domain walls	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 205703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/abe32b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Seki, Y. Ikuhara, N. Shibata	4. 巻 70
2. 論文標題 Toward quantitative electromagnetic field imaging by differential-phase-contrast scanning transmission electron microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 148-160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/jmicro/dfaa065	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Y.O. Murakami, T. Seki, A. Kinoshita, T. Shoji, Y. Ikuhara, N. Shibata	4. 巻 69
2. 論文標題 Magnetic-structure imaging in polycrystalline materials by specimen-tilt series averaged DPC STEM	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 312-320
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/jmicro/dfaa029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Toyama, T. Seki, S. Anada, H. Sasaki, K. Yamamoto, Y. Ikuhara, N. Shibata	4. 巻 216
2. 論文標題 Quantitative electric field mapping of a p-n junction by DPC STEM	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 113033
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2020.113033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Findlay, L. Allen, H. Brown, Z. Chen, J. Ciston, Y. Ikuhara, R. Ishikawa, C. Ophus, G. S̄. nchez-Santolino, T. Seki, N. Shibata, M. Weyland	4. 巻 26
2. 論文標題 Phase-Contrast-Based Structure Retrieval Methods in Atomic Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy. When They Hold and When They Don't	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microscopy and Microanalysis	6. 最初と最後の頁 442-443
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1017/S1431927620014683	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計28件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 T. Seki, K. Ooe, Y. Ikuhara, N. Shibata
2. 発表標題 Ultra-high Contrast Imaging in Scanning Transmission Electron Microscopy
3. 学会等名 Monash-Melbourne Imaging and Optical Physics seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関 岳人
2. 発表標題 STEM 位相イメージングの理論と応用
3. 学会等名 新学術領域研究「機能コアの材料科学」領域全体会議 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関 岳人, 幾原 雄一, 柴田 直哉
2. 発表標題 STEM 位相法の理論と応用
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第77回学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田畑 浩大, 関 岳人, 幾原 雄一, 柴田 直哉
2. 発表標題 分割型STEM検出器を用いた局所原子振動直接観察法の開発
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第64回シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大江 耕介, 関 岳人, 河野 祐二, 幾原 雄一, 柴田 直哉
2. 発表標題 OBF STEM法によるゼオライト原子構造の低ドーズ直接観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第64回シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 遠山 慧子, 関 岳人, 馮 斌, 幾原 雄一, 柴田 直哉
2. 発表標題 DPC STEM を用いた結晶界面電荷分布の観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第64回シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上 善樹, 関 岳人, 木下 昭人, 庄司 哲也, 幾原 雄一, 柴田 直哉
2. 発表標題 多結晶体中の磁区構造観察を実現する傾斜平均化DPC-STEM法
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第64回シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 遠山 慧子, 関 岳人, 馮 斌, 幾原 雄一, 柴田 直哉
2. 発表標題 微分位相コントラストSTEM を用いたYSZ 粒界スペースチャージ層の直接観察
3. 学会等名 日本金属学会 2021年秋期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上 善樹, 関 岳人, 木下 昭人, 庄司 哲也, 幾原 雄一, 柴田 直哉
2. 発表標題 DPC-STEMを用いたNd-Fe-B系磁石の磁化反転過程における磁区構造観察
3. 学会等名 第45回 日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大江 耕介, 関 岳人, 河野 祐二, 幾原 雄一, 柴田 直哉
2. 発表標題 OBF STEM法の開発による電子線敏感材料の原子構造直接観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 遠山 慧子, 関 岳人, 馮 斌, 幾原 雄一, 柴田 直哉
2. 発表標題 DPC STEMを用いた酸化物粒界空間電荷層の直接観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村上 善樹, 関 岳人, 木下 昭人, 庄司 哲也, 幾原 雄一, 柴田 直哉
2. 発表標題 DPC-STEMを用いたNd-Fe-B系磁石の磁化反転過程における磁区構造観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西川 文子, 遠山 慧子, 関 岳人, 熊本 明仁, 幾原 雄一, 柴田 直哉
2. 発表標題 微分位相コントラストSTEM法における電場磁場分離手法の開発II
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Ooe, T. Seki, Y. Ikuhara, N. Shibata
2. 発表標題 Low-dose real-time observation of beam-sensitive materials via novel ultra-efficient STEM imaging technique using a segmented detector
3. 学会等名 Virtual Early Career European Microscopy Congress 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大江 耕介, 関 岳人, 河野 祐二, 幾原 雄一, 柴田直哉
2. 発表標題 高速分割型STEM検出器を用いた超高感度実時間結像法の開発
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第63回シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大江 耕介, 関 岳人, 幾原 雄一, 柴田直哉
2. 発表標題 超高感度原子イメージング手法の開発と電子線敏感材料研究への応用
3. 学会等名 新学術領域研究「機能コアの材料科学」第2回若手コラボツアー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大江 耕介, 関 岳人, 河野 祐二, 幾原 雄一, 柴田直哉
2. 発表標題 超高感度STEM実時間結像法の開発による電子線敏感材料の低ドーズ観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Toyama, T. Seki, Y. Kanitani, Y. Kudo, S. Tomiya, Y. Ikuhara, N. Shibata
2. 発表標題 Quantitative electric field imaging in GaN-based heterostructures by DPC STEM
3. 学会等名 Virtual Early Career European Microscopy Congress 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 遠山 慧子, 関 岳人, 蟹谷 裕也, 工藤 喜弘, 富谷 茂隆, 幾原 雄一, 柴田直哉
2. 発表標題 DPC STEM を用いたGaN 系半導体ヘテロ界面の電場直接観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 遠山 慧子, 関 岳人, 蟹谷 裕也, 工藤 喜弘, 富谷 茂隆, 幾原 雄一, 柴田直哉
2. 発表標題 DPC STEMを用いたGaN系半導体ヘテロ接合界面における電場定量観察法の開発
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y.O. Murakami, T. Seki, A. Kinoshita, T. Shoji, Y. Ikuhara, N. Shibata
2. 発表標題 Magnetic Field Imaging of Polycrystalline Magnets by Differential Phase Contrast STEM
3. 学会等名 Virtual Early Career European Microscopy Congress 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村上 善樹, 関 岳人, 木下, 昭人, 庄司 哲也, 幾原 雄一, 柴田 直哉
2. 発表標題 STEMによるNd-Fe-B系熱間加工磁石の磁区構造・微細組織の直接観察
3. 学会等名 日本金属学会 第167回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村上 善樹, 関 岳人, 木下, 昭人, 庄司 哲也, 幾原 雄一, 柴田 直哉
2. 発表標題 多結晶体中の磁区構造観察を実現する傾斜平均化DPC-STEM法
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第63回シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村上 善樹, 関 岳人, 木下, 昭人, 庄司 哲也, 幾原 雄一, 柴田 直哉
2. 発表標題 STEMによるNd-Fe-B磁石の磁区構造と微細構造の観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 関 岳人, 幾原 雄一, 柴田直哉
2. 発表標題 STEM 位相イメージングの理論と応用
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第63回シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 関 岳人, 幾原 雄一, 柴田直哉
2. 発表標題 明視野STEM法の線形結像理論
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Findlay, L. Allen, H. Brown, Z. Chen, J. Ciston, Y. Ikuhara, R. Ishikawa, C. Ophus, G. Sanchez-Santolino, T. Seki, N. Shibata, M. Weyland
2. 発表標題 Phase-Contrast-Based Structure Retrieval Methods in Atomic Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy. When They Hold and When They Don't
3. 学会等名 Microscopy and Microanalysis 2020 Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河野 祐二, 関 岳人, 中村 明穂, 森下 茂幸, 松元 隆夫, 柴田 直哉
2. 発表標題 原子分解能磁場フリー STEMの開発(2)
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
オーストラリア	モナッシュ大学			
英国	マンチェスター大学			
オーストラリア	モナッシュ大学			