

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 24 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H04608

研究課題名(和文) 透過電子顕微鏡による電磁場その場観察の高度化

研究課題名(英文) Advanced In-situ Observation of Electromagnetic Fields Using Transmission Electron Microscopy

研究代表者

赤瀬 善太郎 (Akase, Zentaro)

奈良先端科学技術大学院大学・データ駆動型サイエンス創造センター・特任准教授

研究者番号：90372317

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 44,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では近年透過電子顕微鏡の分野にて技術的ブレイクスルーを起こした高性能CMOSカメラを、研究代表者が独自に開発した磁区構造変化その場観察手法(動的磁場下ローレンツ顕微鏡法)に適用し、データの質の大幅な改善を図った。具体的には高解像度で高フレームレートの連続電子顕微データが得られることになり、粒界や転位などの格子欠陥と、駆動する磁壁の相互作用の詳細がはじめて記録できるようになった。また、強度輸送方程式による磁場の可視化との連携や、電子線ホログラフィーによる電場変動の時間分解評価などの高速カメラ特性を利用した電磁場解析の周辺技術の開拓を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

透過電子顕微鏡内で動的な磁場を発生させて試料の磁壁の振る舞いを解析する研究は、実験の難しさから世界的にほとんどなされていなかったため、本研究は極めて独自性の高い研究といえる。

本課題の核となる透過電子顕微鏡用高性能CMOSカメラは先端研究設備プラットフォームプログラム「顕微イメージングソリューションプラットフォーム」で利用できる共用機器の透過電子顕微鏡に設置し、本課題で開発した手法をプラットフォーム課題申請者に利用して頂いた。そのことにより、企業や研究機関、大学の多くの研究者とともに、多岐にわたる試料を観察できたことで、社会にも貢献したと考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, a high-performance CMOS camera, which has recently achieved a technological breakthrough in the field of transmission electron microscopy, was applied to an in-situ observation method of magnetic domain structure change (Lorentz microscopy under a dynamic magnetic field) originally developed by the principal investigator to significantly improve data quality. Specifically, continuous electron microscopy data with high resolution and high frame rate can now be obtained, and details of the interaction between lattice defects such as grain boundaries and dislocations and the driving magnetic walls can be recorded for the first time. We also pioneered peripheral techniques for electromagnetic field analysis that take advantage of the characteristics of high-speed cameras, such as linking with visualization of magnetic fields using intensity transport equations and time-resolved evaluation of electric field fluctuations using electron holography.

研究分野：透過電子顕微鏡 材料工学 計測インフォマティクス

キーワード：透過電子顕微鏡 電磁場解析 その場観察 ローレンツ顕微鏡法 電子線ホログラフィー

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、透過電子顕微鏡を用いた材料・デバイスの電磁場評価の分野は、ハードウェアおよびソフトウェアの発展や解析装置の共有化プラットフォームによる利用者の拡大により進展を見ている。例えば、原子分解能透過走査電子顕微鏡を用いた微分位相コントラスト(DPC-STEM)法(東京大学)や電子線ホログラフィーにおいて、超高压原子分解能ホログラフィー電子顕微鏡(日立製作所研究開発グループ)フーリエ変換を用いない位相シフト方式による解析手法(日本ファインセラミックセンター)等により、高分解能・高精度な電磁場解析が可能になってきている。しかし、こうした透過電顕による電磁場評価の分解能や検出精度は向上している一方、動的な外部磁場下における磁区構造変化の観察といった「その場観察」は、研究開始当初では、使用装置のハードウェア(カメラ)の性能に制限され、十分なデータを引き出せていない状況であった。この観察を行うには磁場印加に伴う電子線偏向の補正機構を顕微鏡本体に組み込まなくてはならないため、世界的にもほぼ例がなく、この観察を行うことができるのは研究代表者が当時管理していた東北大学の顕微鏡のみであった。

研究代表者らはこの動的な外部磁場下での磁区構造変化を観察するシステムを2007年頃に開発した。動画を記録するために、初めは電子エネルギー損失分光装置に付属したテレビカメラシステムで観察していたが、視野が狭すぎるため、その後の実験では、観察窓内の小蛍光板に映った像を外部からビデオカメラで撮影していた。しかしこの方法は分解能が悪く、材料組織の判別には動画とは別に顕微鏡内蔵のスロースキャン CCD カメラを用いて静止画を撮影する必要があった。2010年頃に透過型電子顕微鏡のカメラシステムとして、CCD カメラに代わり高性能な CMOS カメラが開発され、特に高分解能電子顕微鏡観察手法にブレイクスルーを起こしており、顕微鏡の分野では高性能なカメラを用いた研究がトレンドとなってきた。そこで、本研究課題では、スロースキャン CCD カメラを、高速処理 CMOS カメラに更新することで、精細で定量性もあるその場観察動画の撮影の実現を目指した。CMOS カメラを用いると CCD カメラ以上の精細さおよび定量性を持つ動画が撮影可能であり、本手法のデータの質の飛躍的な向上が見込まれた。

2. 研究の目的

磁壁の運動に伴う軟磁性材料の性能は動的な環境においてようやく計測できるものであるが、これまでの研究は巨視的な計測によるものが主であり、磁壁が粒界や介在物に対してどのような相互作用を起こしながら移動していて、それがどのような磁気特性にむずびついているのかという、微視的な観察・計測が欠けていた。この問題を解決するには動的なその場観察手段が必要であった。そこで、本研究課題では、ローレンツ顕微鏡法をベースとして研究代表者が独自に開発した動的な磁場下の磁区構造観察手法 [Z. Akase et al. Journal of Electron Microscopy, 59(3), (2010.6)207-213] に高速処理 CMOS カメラを導入し、精細かつ定量性を持つ動画の撮影を実現させることで、軟磁性材料中の磁壁運動の詳細を明らかにすることを第一の目的とした。そこで得られるデータは情報量(画素数、定量性)が従来に比べて格段に上がった大量のデジタルデータである。そこで、大量に得られるようになった2次元デジタルデータに対して、数値処理を駆使した新しいアプローチの電磁場評価法を合わせて確立することを第二の目的とした。

3. 研究の方法

本課題では上記の目的を達成するために以下にあげる4項目を並行して進める計画を取った。

1. CMOS カメラの導入と、動的な磁場下ローレンツ顕微鏡法への適用
2. デジタルデータの解析方法の開発(画像補正技術の応用など)
3. CMOS カメラ特性を活用した電磁場解析法の模索(電子線ホログラフィーの活用)
4. 実用材料の解析

初年度前半は東北大学の電子顕微鏡(JEM-3000F)への CMOS カメラ(Gatan 社製 OneViewIS カメラ)の導入に備えて、日本電子(株)所有の先端電子顕微鏡(JEM-ARM200F)にてリモート立ち合いにて予備実験を行い、その解析および、画像処理法の検討を行った。試料として市販の MnZn フェライトを用い、電子顕微鏡内で試料を連続傾斜させることにより対物レンズ磁場を試料面内方向に徐々に導入させたときのローレンツ顕微鏡像の連続データ(2048x2048pixel, 100fps)を取得した。CMOS カメラによる高フレームレート撮影により、磁区構造が大きく変化する直前の前駆的な磁区構造変化を鮮明にとらえることができ、CMOS カメラ導入の有効性を示すことができた。得られたデータを画像ファイルに変換し、位相限定相関法とロバスト回帰(機械学習の手法)を用いてドリフト補正をおこなうスクリプトを作成した。

2年目は本格的に装置を利用できるようになったことから、外部利用者からの観察依頼などを通して、MnZn フェライト、自動車用鋼板、高温環境下で利用される鋼材、磁性ナノ粒子など様々な試料について動的解析を実施し、上記の項目(4)「実用材料の解析」が大きく進展した。そのうちの数件は共同研究へ発展した。

最終年度は上記の実用材料の解析を進めつつ、高速動作するカメラ特性を利用した時間分解電子線ホログラフィーによる電磁場変動の解析という新しい電磁場解析法の開発を行った。ただ、最終年度に研究代表者の所属機関が変わることになり、生データは取得しているものの成果の取りまとめはやや遅れている。次項では、学会等で発表してきた具体的な研究成果を述べる。

4. 研究成果

(1) MnZn フェライトの動的磁区構造観察

MnZn フェライトは低いコア損失、高い飽和磁化、低い保磁力、高い化学的安定性を持つ優れた軟磁性材料で、変圧器やマイクロ波デバイス等広く応用されている材料である。添加元素や熱処理条件を変えるとその磁気特性も変化するが、これまでに、磁壁運動の動的な観察比較事例はなかった。図1にMnZn フェライトの動的磁場印可時の一連のローレンツ顕微鏡像より、0.01 s間に1.6 Oe (128 A/m)の外部磁場を増加させたときのスナップショットを示す。図中橙色の実線は粒界の位置、白と黒の破線はローレンツ顕微鏡像の磁壁のコントラスト位置を示しており、図中左上の粒界に引っかかっていた180度磁壁が、粒界から外れる瞬間を鮮明に捉えたものである。撮影時の磁場の印加条件は、波形：三角波、周波数：1.0 Hz、振幅：±4 mTである。カメラの条件は画素数 2K、フレームレート 100fpsであった。その後、カメラの条件を画素数 512x512、300fps に切り替えて、周波数を 20.0 Hz として撮影し、1Hz 時と同様な磁区構造変化を起こしていることを確認した。

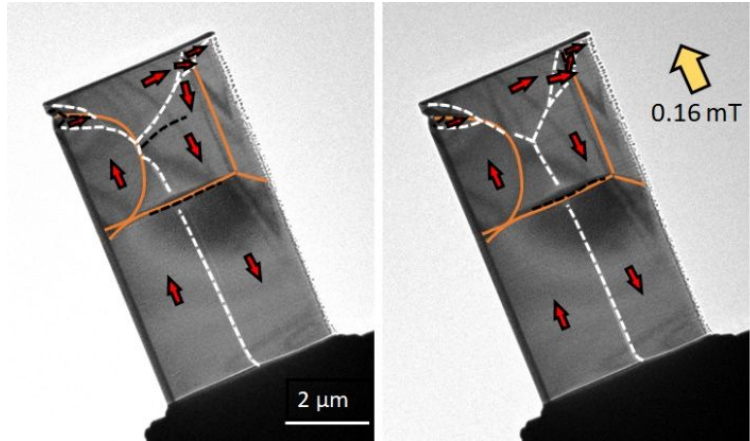


図1 動的磁場下にある MnZn フェライトのローレンツ顕微鏡像。外部磁場の周波数は 1.0 Hz、振幅は ±40 Oe。右の像は左の像の 0.01 秒後のもの。

(2) 電磁鋼板中の転位と磁壁の相互作用の観察

本手法の特徴は磁壁と材料組織の相互作用を観察できることであるが、特に、透過電子顕微鏡像の回折コントラストを利用することで結晶の格子欠陥との相互作用も観察できる。回折コントラストをうまく出すには、結晶方位と電子線の入射方向の条件を適切に設定する必要があるため、対物レンズ磁場を試料傾斜によって試料面内に導入する磁場印可方法では、観察が難しい。本課題での観察手法では、試料ホルダに内蔵した電磁石によって磁場を印加するため、試料傾斜を行わない。ただ、磁場印加に伴う像ドリフトを補正する際に入射電子の振り角は生じるものの二波励起条件での歪コントラストのイメージングを妨げるほどではなく、格子欠陥の磁壁への作用も観察が可能である。図2に無方向性電磁鋼板の電解研磨 TEM 試料のローレンツ顕微鏡像を示す。視野内には粒界や、孔、窒化アルミの介在物のほか多数の転位のコントラストがみられる。この試料に外部磁場を図中太い矢印の方向に 9.6 Oe/s で増大させた時の、一点鎖線上の粒界と磁壁の間の距離 x をプロットしたものを図2に示す。磁壁が断続的に移動し階段状に磁化が進んでいることがわかった。

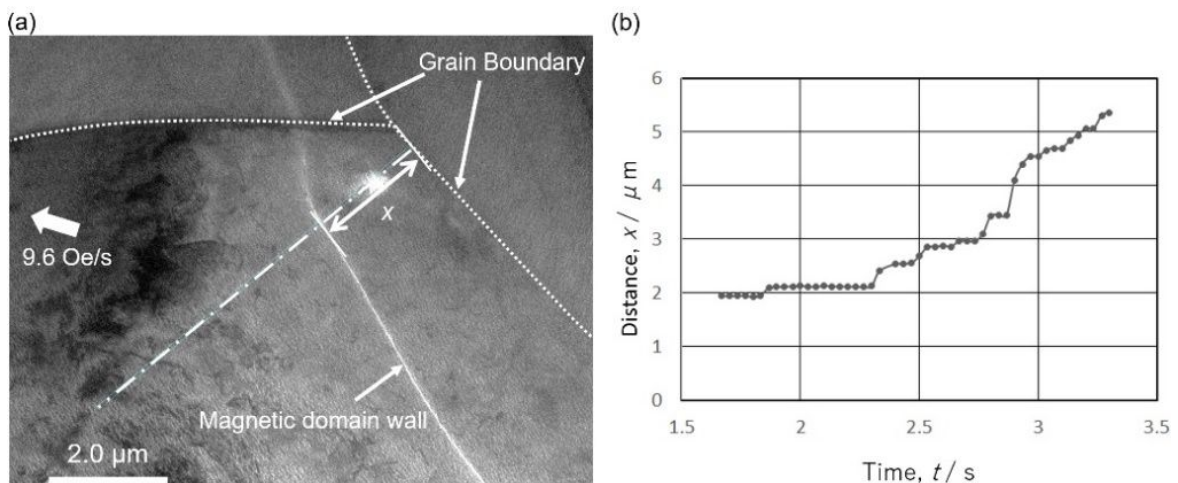


図2 (a)動的磁場下における無方向性電磁鋼板のローレンツ顕微鏡像。(b)磁壁の動き。

(3) 自動車用ダイクエンチ鋼板中の磁壁移動観察

自動車の軽量化と衝突安全性を実現する工法として、急冷と成形を同時に行うダイクエンチ(DQ)法がある。その製品の品質検査として、抜き取りによる硬さ試験の代わりに、磁気応答による全数非破壊検査が検討されている。これまで、さまざまなDQ条件の鋼板のビッカース硬さとB-H曲線の相関が見出されているが、DQ加工された鋼板の材料組織と移動する磁壁の相互作用はまだ可視化されていなかった。そこで、ローレンツ顕微鏡法を用いて、DQ加工された鋼板中を移動する磁壁の、その場観察を試みた。

試料としてDQ条件(組成: 0.2C-0.3Si-1.3Mn-0.2Cr、炉温: 840、型温: 100、型閉時間: 8s、板厚 1.6mm)の自動車用鋼板からFIBで薄片を切り出した。この試料に対し、透過EDSD方位解析の後、シングルギャップローレンツレンズと磁場印加試料ホルダを搭載したJEM-3000Fを用いて、動的磁場下でのローレンツ顕微鏡観察を行った。印加磁場は水平方向に ± 130 Oe (± 10.4 kA/m)の幅で10.4 Oe/s (828 A/ms)の変化率で印加した。上記システムで抑えられなかったドリフトはソフトウェア上で補正した。

急冷で形成されたマルテンサイトに加え、自己焼き戻しマルテンサイトの領域が観察され、磁壁はそれらのブロック境界にピン止めされつつ、印加磁場の増減に伴い磁区構造が変形していく過程が観察された(図3)。

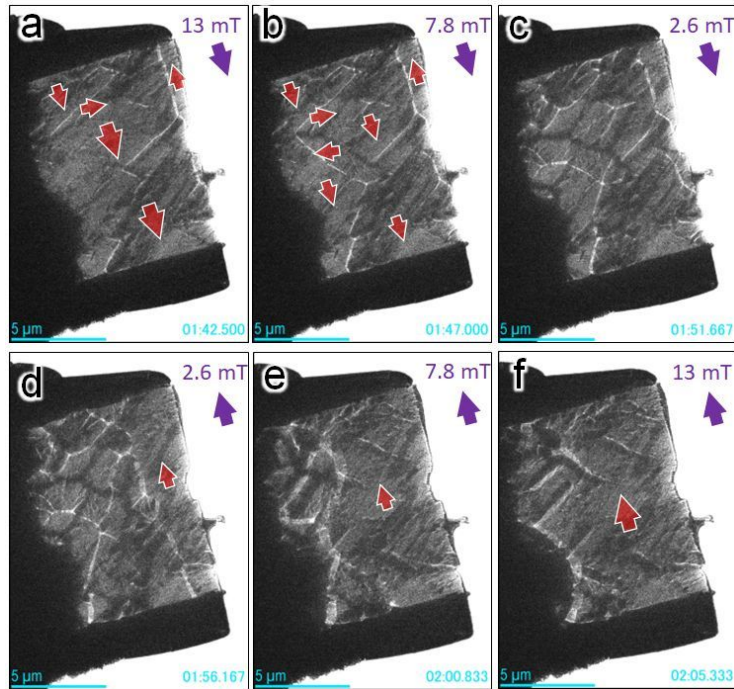


図3 動的磁場下におけるダイクエンチ鋼板のローレンツ顕微鏡像のスナップショット。

(4) ストロボ撮影法による時間分解電子線ホログラフィー法の実施

本課題では、高速動作カメラによる電磁場解析法として時間分解の分野での活用方法も模索した。その一環として、高速カメラを用いないストロボ撮影を利用した時間分解手法を電子線ホログラフィーに応用する実験を理化学研究所の岩崎技師、進藤チームリーダーらとの共同研究で実施した。試料に変調電圧を印加しながら電子干渉像を蓄積し、2チャンネル信号発生器を用いてビームを同期ゲートすることにより、電子線ホログラムのストロボ観測を行った。交流電界を印加したイオン液体試料の電気分極を観察し、50マイクロ秒ごとに極性を変えても分極が電界に応答しないことを実証することに成功した。

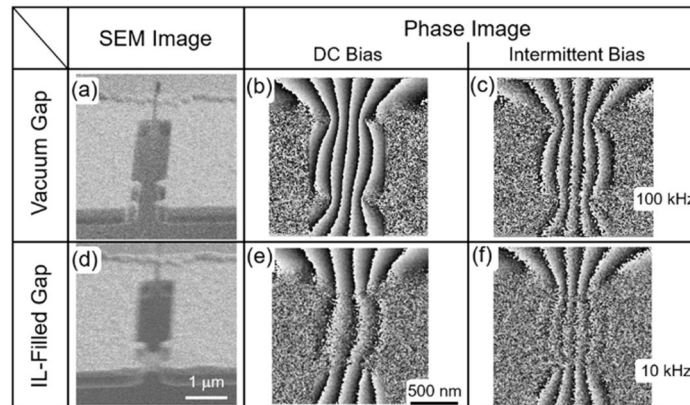


図4 イオン液体充填前後の試料のSEM像(a, d)、静電圧化の位相再生像(b, e)、交流電圧下の位相再生像(c, f)。

(5) 高速カメラを活用した電子線ホログラフィーによる帯電現象の時間分解評価法の開発
強く帯電した試料から得られた電子線ホログラムを振幅再生すると、帯電した領域周辺で像強度が低下する。振幅像強度低下の原因は電場の時間変動によるホログラムのVisibilityの低下によるものと考えられることから、振幅再生は電場変動の検出手段として有効と言えるが、これまで電場変動の時間スケールは明らかではなかった。そこで露光時間が短いその場観察用のCMOSカメラを用いることで、TEM観察中の帯電試料周囲の電場変動の時間スケールを評価できるので

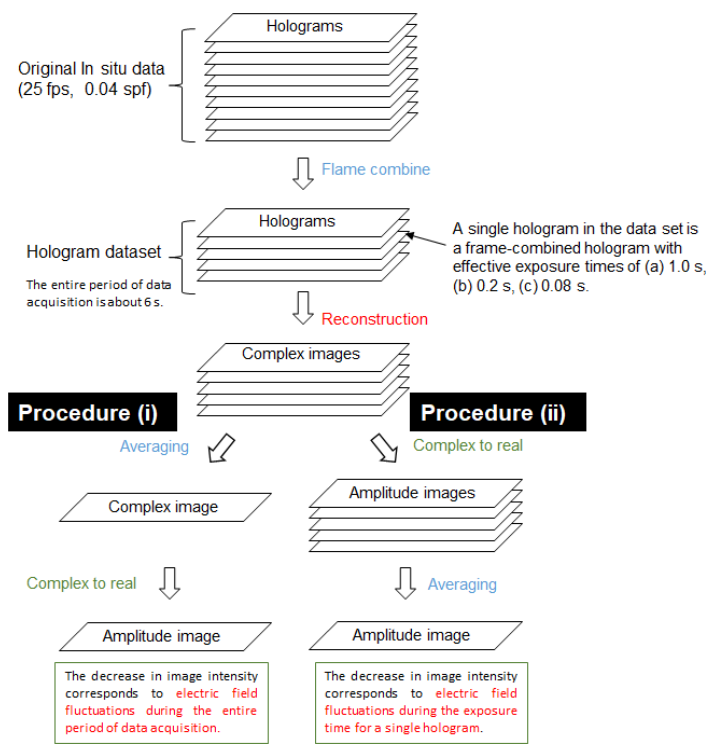


図5 二つの異なる振幅再生手順のフロー図。

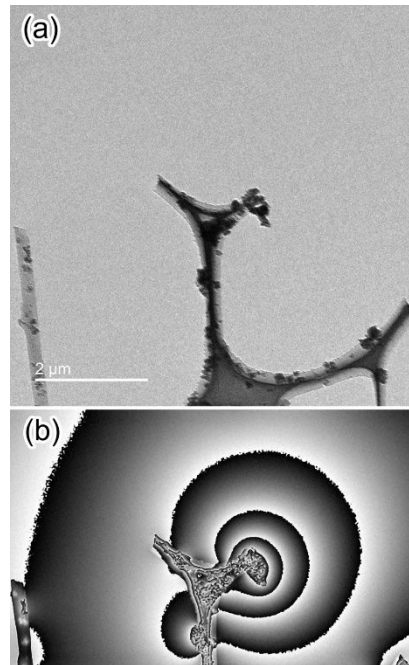


図6 カーボン支持膜(切断されたマイクログリッド)状に分散された腎結石の破片の(a)明視野像と(b)位相再生像。帯電した試料の表面電位: 14V。

はないかと考えた。

帯電しやすい絶縁性試料として、腎結石を粉碎したものをを用いた。その場観察モード(4k x 4k ピクセル、25fps)で6秒間記録した一連のホログラムから、フレームを組み合わせる振幅再構成用の3つのデータセット((a)、(b)、(c))を作成した。これらのデータセットの露光時間は1.0、0.2、0.08秒で、結合されたホログラムの数はそれぞれ6、31、78であった。振幅再生は、図5に(i)と(ii)と示した2つの異なる手順で行った。手順(i)では、平均化処理に位相情報が含まれるため、画像強度の低下はデータ取得の全期間中の電場変動に対応する。手順(ii)では、位相情報が含まれないため、画像強度の減少は、単一のホログラムの露光時間中の電界変動に対応する。

図6(a,b)は、それぞれ試料の明視野像と位相再生像である。図6(b)は、観察中に腎臓結石粒子が正に帯電していることを示している。

図7は、データセット(a)(b)(c)から得られた振幅再生像である。上段と下段はそれぞれ(i)と(ii)の手順である。図7(a-i)の破線の丸で示すように、電場ゆらぎが発生している場所では、局所的に画像強度が低下している。図7(c-ii)ではこのような揺らぎが観察されないことから、この試料では電場揺らぎは約0.1秒のタイムスケールで発生していると結論づけた。

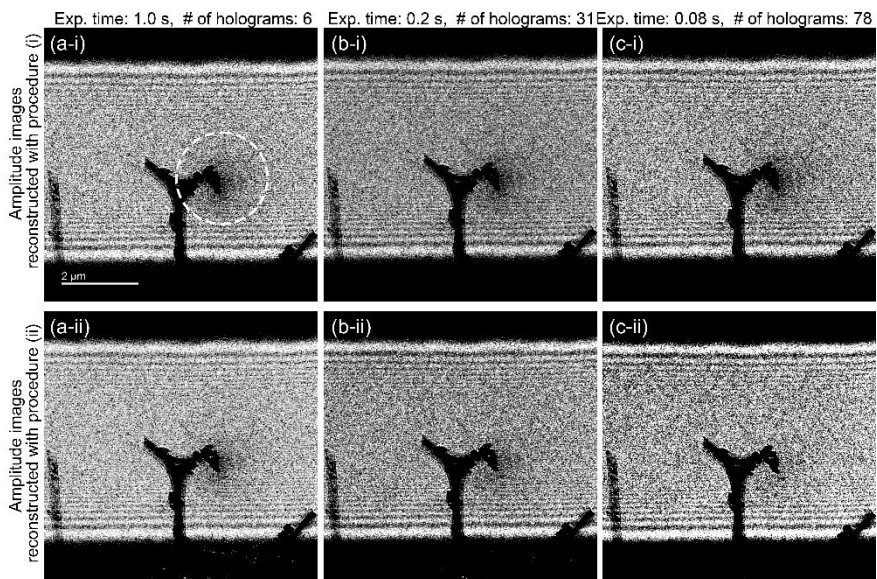


図7 ホログラムデータセット(a)、(b)、(c)から再生した振幅画像。各データセットに含まれる露光時間とホログラム数は図の上部に記載。振幅再生の手順は(i)と(ii)で異なる(本文参照)。上段の画像強度の減少は、データセット取得の全期間中の電場変動に対応する。下段の画像強度の低下は、単一ホログラムの露光時間中の電場変動に対応する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Iwasaki Yoh, Akase Zentaro, Shimada Keiko, Harada Ken, Shindo Daisuke	4. 巻 72
2. 論文標題 Time-resolved electron holography and its application to an ionic liquid specimen	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 455 ~ 459
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/jmicro/dfad003	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 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 赤瀬善太郎, 佐藤隆文, 真柄英之, 安原聡, 三角彰太, 村井健一
2. 発表標題 磁区構造変化その場観察のためのCMOSカメラの導入
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第78回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 赤瀬善太郎
2. 発表標題 軟磁性材料に適用した動的磁場下TEM観察技術
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋季第171回公演大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 赤瀬善太郎, 沼倉恭平, 村上武, 清水一行, 鎌田康寛
2. 発表標題 ダイクエンチ加工された自動車用鋼板の動的磁区構造変化のその場観察
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第79回学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Zentaro Akase, Takafumi Sato, Hideyuki Magara
2. 発表標題 In-situ Lorentz microscopy with dynamic external magnetic field
3. 学会等名 International workshop on Advances and In-situ Microscopies of Functional Nanomaterials and Devices (IAMNano 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 赤瀬善太郎, 佐藤隆文, 真柄英之, 安原聡
2. 発表標題 磁区構造変化その場観察のためのCMOSカメラの導入とドリフト補正処理
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 赤瀬善太郎, 佐藤隆文, 真柄英之, 安原聡, 三角彰太, 村井健一
2. 発表標題 磁区構造変化その場観察のためのCMOSカメラの導入
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第78回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 赤瀬善太郎
2. 発表標題 軟磁性材料の動的磁場下での磁区構造観察
3. 学会等名 顕微イメージングソリューションプラットフォームシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Z. Akase, H. Magara, T. Sato, Y. Iwasaki, K. Shimada, D. Shindo, W. Hipkaeo, P. Srison, W. Sirithanaphol, U. Romsaithong, H. Kondo
2. 発表標題 Time-resolved Evaluation of Electric Fluctuations around a Charged Specimen by Electron Holography
3. 学会等名 The 20th International Microscopy Congress (IMC20) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鎌田康寛, 沼倉恭平, 村上武, 清水一行, 赤瀬善太郎
2. 発表標題 自動車用鋼板のダイクエンチプロセスにおける電磁計測による非破壊品質評価
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第185回春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 久慈聖太, 國枝暁人, 清水一行, 鎌田康寛, 赤瀬善太郎, 石井範幸, 長谷川泰士
2. 発表標題 クリープ損傷したASME Gr.91耐熱鋼の磁区観察
3. 学会等名 日本金属学会第173回秋季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鎌田 康寛, 山崎 健太, 村上 武, 清水 一行, 渡辺 英雄, 安堂 正己, 野澤 貴史, 赤瀬 善太郎
2. 発表標題 Feイオン照射したFe-Cr合金断面の微細構造及び磁区観察
3. 学会等名 日本金属学会第174回春季講演大会
4. 発表年 2024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			
タイ	Department of Anatomy	Faculty of Medicine	Khon Kaen University	他1機関