

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560031

研究課題名(和文) 走査型位相計測電子顕微鏡法の開発と電池内電位動的観察への応用

研究課題名(英文) Development of scanning phase measurement electron microscopy and its application to the potential observation in battery

研究代表者

竹口 雅樹 (TAKEGUCHI, Masaki)

独立行政法人物質・材料研究機構・その他部局等・電子顕微鏡ステーション・ステーション長

研究者番号：30354327

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：走査位相計測電子顕微鏡法を開発した。高感度CCDカメラを用いて、バイプリズムを用いて形成された干渉縞の1次元強度プロファイルを、その垂直方向への1回の試料走査と連動させて取得し、コンピュータ構築処理することで、2次元位相マップを高速に得ることが出来た。縞走査法と同様に干渉縞間隔以下の空間分解能(超解像度)の位相像取得が可能となった。

研究成果の概要(英文)：Stage-scanning phase measurement electron microscopy was developed. One-dimensional intensity profile along interference fringes was acquired on high-sensitive CCD camera by one time stage-scanning perpendicular to the fringe direction, followed by computer processing, resulting in the high-speed reconstruction of two-dimensional phase map. Likewise a fringe-scanning method, our technique enables to obtain a super-resolution phase map that spatial resolution is much smaller than the fringe spacing.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：電子線ホログラフィー 試料走査 位相計測

1. 研究開始当初の背景

(1)電子線ホログラフィーは、透過型電子顕微鏡(TEM)において電子の位相を定量的に測定することが可能なため、試料内外の磁界やポテンシャル分布をナノメートルレベル分解能で解析する手法として広く利用されるようになってきている。TEM 内その場実験試料ホルダーなどの発展により、アクティブな外的因子条件下における試料のポテンシャル変化のその場電子線ホログラフィー観察が注目を集めていた。

(2)特に最近の固体リチウム電池や固体燃料電池における固体電解質/電極界面近傍における観察では、これまで解明されていなかった電荷移動の様子が捉えられ、エネルギー材料・デバイスの開発研究にとって非常に有用な情報をもたらすものと期待されていた。

(3)本研究は、応募者が共焦点走査型透過電子顕微鏡(共焦点 STEM)の開発研究において確立した試料走査方式の走査像取得技術を用いれば、試料上のある1点からの位相差情報も2次元走査像化して走査型位相計測電子顕微鏡法に展開することが可能であると発案したこと、応募者が窒化物半導体ヘテロ構造においてバイアス印加時の界面電荷の電子線ホログラフィー計測を行ってきた際に、その場位相計測法の必要性を認識したこと、固体電解質/電極界面において動作条件での電荷移動の電子線ホログラフィーによる動的観察が近年強く求められるようになってきたことなどの経緯により着想するに至った。

2. 研究の目的

(1)試料を走査しながら、ある1点からの電子(物体波)と真空を通過した電子(参照波)の位相差に基づく干渉強度信号を取得し、走査位相像を得る走査型位相計測電子顕微鏡法を開発する。

(2)これによって固体2次電池材料のチャージ/ディスチャージの繰り返し時における固体電解質/電極界面のリチウムイオン移動によるポテンシャル変化などの電池動作その場観察が可能な新しい技術を確立する。

3. 研究の方法

(1)本研究では、試料走査像取得システムと電子線ホログラフィーシステムをTEMに組み込み、任意の位置における強度変化を位相変動として捉え、2次元位相マップを得る技術を確立した。実際にはCCDカメラを用いて一方向に沿ったCCDピクセルを1次元並列検出器として利用し、試料走査は1方向のみ行うことで2次元位相マップの取得時間の短縮を図った。

(2)原理的には縞走査法と同等のため、干渉縞間隔に依存しない空間分解能を得ることができるはずで、本研究ではそれを実証した。また、縞走査法に比べ、特定の位置にのみ干渉縞が存在すればよいことから、干渉縞数は少なくてもよく、従来の縞走査法よりもより高い信号強度を得ることができ、すなわち位相分解能の向上が図れることを見出した。

(3)電池材料への応用に対しては、電圧印可ホルダーを導入し、電圧印可しながらの実験を可能にした。ただしリチウム電池材料の場合、大気暴露による試料の劣化が著しく、本研究ではAlGa_N/Ga_Nヘテロ界面に対する電圧印可実験によって、その検証実験を行うにとどまった。

4. 研究成果

(1)走査位相計測電子顕微鏡法を実現するため、実験装置のセットアップとして、XYZ走査型試料ステージと回転可能な電子線バイプリズムを200kV電界放射型透過型電子顕微鏡に取り付けた。当初はSTEMシグナル検出器とその前面における可動入射絞りの組み合わせによって特ある任意の点の位相情報を像として出力する予定であったが、2048×2048ピクセルの高感度CCDカメラを用いて、バイプリズムを用いて形成された干渉縞の1次元強度プロファイルを記録する方式にすることとした。真空中を通過した電子と試料を通過した電子をバイプリズムによって重ね合わせることで、干渉縞に沿った1次元強度分布はその垂直方向への1回の試料走査と連動させることで、図1のような2次元位相マップを高速に得ることが出来た。これらの成果は、学会発表され、ユニークなその場位相計測手法として注目された。これらの成果の一部は論文発表(D. Lei et al., *Microscopy* 62, 563-570, 2013.)された。

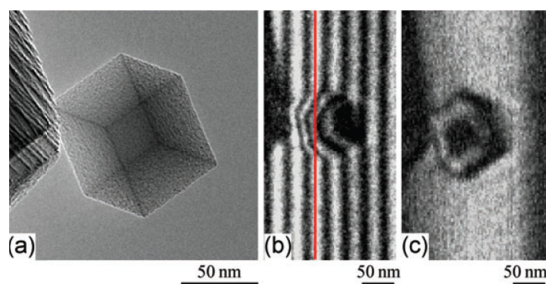


図1 MgO ナノ粒子に対して得られた試料走査干渉顕微鏡法による位相像。

(2) その後、走査位相計測電子顕微鏡法による1次元試料走査によって2次元位相像出力法を確立するとともに縞走査法と同様に干渉縞間隔以下の空間分解能の位相像取得が可能となった。また従来の縞走査法は干渉縞を走査させて位相像を得るために観察視

野全域に干渉縞を形成する必要があり干渉縞のコントラストが低下してしまい位相分解能が十分あげられないという問題があったが、本方法では試料を走査するため干渉縞幅の制限がなく高コントラストの干渉縞を用いることができ、より位相分解能を上げることができるようになった(図 2)。これらの一連の成果は特許出願(透過型電子顕微鏡及び電子線干渉法)特願 2012-101654)、論文発表(D. Lei et al., Japanese Journal of Applied Physics 53, 02BC23, 2014) につながった。

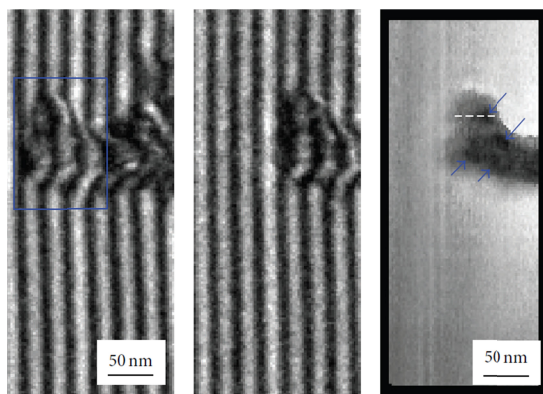


図 2 試料走査位相顕微鏡像と位相像(試料は Co ナノ粒子)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Dan Lei, Kazutaka Mitsuishi, Ken Harada, Masayuki Shimojo, Dongying Ju and Masaki Takeguchi, “Super-resolution phase reconstruction technique in electron holography with a stage-scanning system”, Japanese Journal of Applied Physics 53, 02BC23, 2014. 査読有、

DOI: 10.7567/JJAP.53.02BC23

Dan Lei, Kazutaka Mitsuishi, Ken Harada, Masayuki Shimojo, Dongying Ju and Masaki Takeguchi, “Direct acquisition of interferogram by stage scanning in electron interferometry”, Microscopy, 62 巻, 563-570, 2013. 査読有、

DOI:10.1093/jmicro/dft032

〔学会発表〕(計 6 件)

Dan Lei, 三石和貴、原田研、下条雅幸、巨東英、竹口雅樹, “Super-resolution phase reconstruction in stage-scanning electron holography”, EM-Nano 2013, 2013.06.17-2013.06.20, 石川音楽堂, 金沢市。

Dan Lei, 三石和貴、原田研、下条雅幸、

巨東英、竹口雅樹, “Direct phase acquisition in electron holography with a stage-scanning system”, 日本金属学会 2012 秋期大会, 2012.09.17 ~ 2012.09.19, 愛媛大学。

Dan Lei, 三石和貴、原田研、下条雅幸、巨東英、竹口雅樹, 「試料走査電子線ホログラフィー法による MgO 結晶の観察」, 日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会, 2012.05.14 ~ 2012.05.16, つくば国際会議場, つくば。

Masaki Takeguchi, Kazutaka Mitsuishi, Dan Lei, Masayuki Shimojo, “Development of sample-scanning electron holography”, Microscopy and Microanalysis 2011, 2011.8.9, Nashville Convention Center, Tennessee.

Masaki Takeguchi, Kazutaka Mitsuishi, Dan Lei, Masayuki Shimojo, “Electron holography combined with a stage-scanning system” 5th International Union of Microbeam Analysis Society(IUMAS-V), 2011.5.25, Seoul Olympic Parktel, Seoul. (招待講演)

竹口雅樹、三石和貴、Dan Lei、下条雅幸, 「試料走査電子線ホログラフィーの開発」日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会, 2011.5.16, 福岡国際会議場。

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称: 透過型電子顕微鏡及び電子線干渉法

発明者: 竹口雅樹/三石和貴/原田研

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許権

番号: 特開 2013-229244

出願年月日: 2012.04.26

国内外の別: 国内

○取得状況(計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

竹口雅樹 (TAKEGUCHI, Masaki)

独立行政法人物質・材料研究機構・電子顕
微鏡ステーション・ステーション長
研究者番号：30354327

(2)研究分担者
()

研究者番号：

(3)連携研究者
()

研究者番号：