

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686093

研究課題名(和文) 多分割型検出器を用いた新原理STEM法の開発とセラミックス界面研究への応用

研究課題名(英文) Development and application of STEM segmented detector for ceramic interfaces

研究代表者

柴田 直哉 (Shibata, Naoya)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10376501

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,200,000円、(間接経費) 6,360,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、原子分解能を有する収差補正走査透過型電子顕微鏡法(STEM)に新開発の多分割検出器を導入し、原子レベルに絞った電子線が材料局所構造から受ける種々の相互作用を局所的且つ選択的に抽出する新規STEM法を開発し、それを積極的にセラミック材料界面構造解析に応用することを目指した。その結果、複雑なセラミックス界面における軽元素カラムの直接観察に成功し、複雑構造界面におけるすべての原子構造およびドーパント偏析構造を同時に直接決定することに成功した。また、セラミック中の局所的な電場の観察にも成功した。更に、セラミック転位において発現する特異な磁性とその起源に関して解明することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, I developed new STEM imaging techniques based on the newly developed segmented-type detector for atomic resolution STEM. By using these new techniques, I show that we can directly observe light element atomic columns in ceramic interfaces with complex atomic structures simultaneously with heavy dopant elements. This means that we can fully determine atomic structure of ceramic interfaces through STEM observation. In addition, I could demonstrate that we can visualize local electric fields even at atomic dimensions by using the newly developed STEM. Moreover, we discovered very unique magnetic properties found at the dislocation cores of antiferromagnetic NiO. We could show that these properties are related to local nonstoichiometry of dislocation cores.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学

キーワード：STEM 分割検出器 セラミックス 界面 原子・電子構造 軽元素

### 1. 研究開始当初の背景

近年の材料開発研究の進展とともに、その技術がナノテクノロジーに代表されるように微細化、精密化されるに従い、これまでの経験的要素やノウハウを主体とする手法では将来の見通しが立たない状況にある。これをブレークスルーし、今後の材料技術をさらに発展させるためには、マテリアルズサイエンスに立脚した合理的な材料開発が必ず必要になる。

今後このような材料開発・設計指針を真に構築していくためには、材料界面における微量添加元素の働きを本質的に理解することが重要であるが、それには更なるナノ計測技術の発展・深化が不可欠である。現在の先端ナノ計測技術では、添加元素の存在位置を原子レベルで可視化することに成功しているが、この元素周囲にどのような変化を誘起するのかを原子レベルで捉えるには至っていない。今後要求されるナノ計測技術とは、原子レベルの解像度で添加原子周囲の構造変化(軽元素を含む)をも精密に捉える計測技術であり、その実現によってセラミック界面における機能発現メカニズムを解明し、ナノ材料・デバイス、先進環境材料分野に大きなブレークスルーをもたらすことが期待できる。申請者は近年、新多分割型 STEM 検出器の開発を精力的に行ってきた。従来の単純な環状暗視野検出器による方法だけではなく、散乱電子の角度・位置分布を高精度に検出する手法を開拓している。この過程で、明視野検出領域へ散乱した電子のみを環状検出することにより、非常に高感度に軽元素原子をイメージングする方法を見出してきた。しかし、セラミック材料界面への応用はこれからであり、界面原子構造の完全同定によるセラミック機能発現の本質的な理解が可能になることが期待できる。また、他にも検出器角度・位置の選択及びその加算剰余によるイメージング形成法は無数にあるため、検出条件によっては今まで取得できなかった原子レベルの局所情報(電場、磁場、歪場など)が取得できる可能性が十分にある。

### 2. 研究の目的

本研究では、サブÅの分解能を有する収差補正 STEM をベースに、原子レベルに絞った電子線が材料局所構造から受ける種々の相互作用を局所的且つ選択的に抽出する新規原子分解能 STEM 法を開発するとともに、セラミック材料界面原子構造を軽元素まで含めて完全同定する手法を確立し、界面機能発現の本質的な理解と制御による新規セラミック材料開発に資することを目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では、プロトタイプ検出器を用いて、新たな STEM 検出法の開発と装置の超安定化・高感度化を図った。また、このような手法の理論的妥当性を検証するため、像シミュ

レーションによる評価を系統的に行った。また、本研究で観察するためのモデルセラミックス界面の作製を行い、バイクリスタル法による単一粒界の作製を行った。これらの界面に対して新規 STEM 法による観察を行った。また、セラミックス転位においてもモデル薄膜を作製し、その構造を STEM により解析するとともにその磁気構造を MFM により観察した。

### 4. 研究成果

図1に(a)高角度環状暗視野(HAADF)及び(b)環状明視野(ABF)STEM法を用いてTiO<sub>2</sub>粒界の原子構造を直接観察した結果を示す。HAADF法ではTiサイトが明瞭に観察できるが、Oサイトの観察は極めて難しい。一方、ABF法で観察すると、Tiサイトに加えてOサイトも明瞭に観察することがわかる。つまり、HAADF、ABF同時取得により、複雑に構造が乱れたセラミックス粒界の全原子構造同定が可能であることがわかった。さらに、セラミックスでは粒界に偏析したドーパントが極めて重要な役割を担うが、これについてもHAADFでの観察が可能であり、多分割検出法を用いることにより複雑なセラミック界面においても全元素原子構造観察が可能であることがわかった。

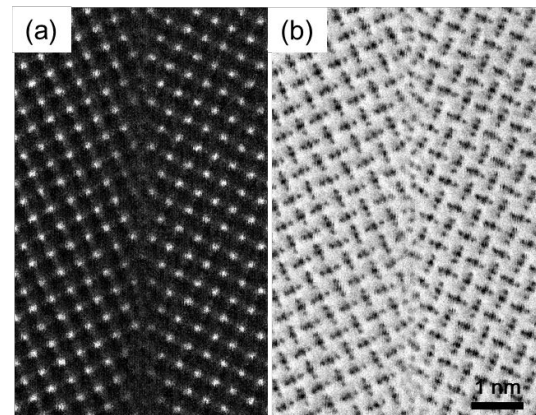


図 1 : TiO<sub>2</sub> Σ5 粒界の(a)HAADF 及び (b)ABF STEM 像.

次に、プロトタイプ分割型検出器を用いて対角方向の検出セグメントを引算する(微分位相法:DPC)ことによりセラミック結晶(SrTiO<sub>3</sub>)を観察した結果を図2に示す。比較として、同時取得したHAADF結果を示すが、DPC法の像強度がHAADFのピーク位置(原子位置)に対して反対称のプロファイルを示すことがわかった。理論計算などによる解析の結果、この反対称プロファイルは原子周囲の電場が反転することに起因しており、分割検出により原子構造だけではなく、その局所電場の検出可能性が示された。

次に、NiO中転位におけるSTEM観察及びEELS結果を示す。この転位はMFMによる観察により、強磁性を示すことが明らかとなったが、その起源を解明するためにEELSによる詳細な電子構造解析を行った。そのプレビ

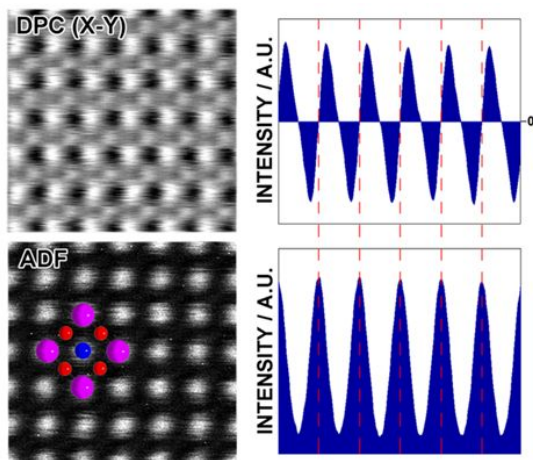


図 2 : SrTiO<sub>3</sub>[001]の DPC STEM 像及び同時取得した ADF 像とその強度プロファイル。

ク存在から、この転位は Ni 欠損型の非化学量論組成を有することが明らかとなり、反強磁性を担う Ni 原子配列が局所的にアンバランスになることにより強磁性が発現することが明らかとなった。この結果は、極小磁石原子構造をセラミックス中に作製できる可能性を示唆している。

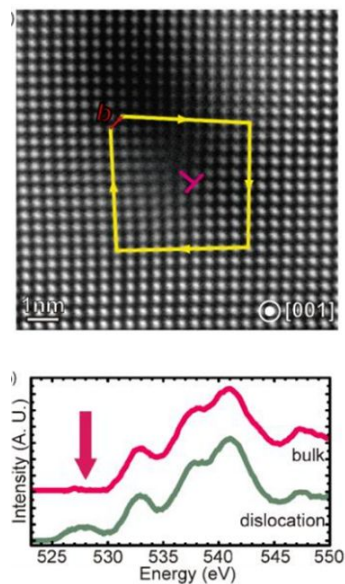


図 3 : NiO 刃状転位コアの HAADF STEM 像及びそこから得られた EELS スペクトル。

このように本研究では多分割検出 STEM 法がセラミックス界面構造解析において極めて有力であり、全元素原子構造解析が可能であることを示すとともに、新しい局所電場観察の可能性をも拓いたと言える。また、究極的なセラミック界面である転位の物性制御に関して新たな指針を得ることに成功した。

#### 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 45 件)

1. T.-Y. Chang, Y. Tanaka, R. Ishikawa, K. Toyoura, K. Matsunaga, Y. Ikuhara and N. Shibata, "Direct imaging of Pt single atoms adsorbed on TiO<sub>2</sub> (110) surfaces," *Nano Lett.*, **14**, 134-138 (2014). (査読有)
2. S. Azuma, N. Shibata, T. Mizoguchi, S.D. Findlay, K. Nakamura and Y. Ikuhara. "Atomic structure, energetics and chemical bonding of Y doped Σ13 grain boundaries in α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Phil. Mag.*, **93**, 1158-1171 (2013). (査読有)
3. I. Sugiyama, N. Shibata, ZC. Wang, S. Kobayashi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Ferromagnetic dislocations in antiferromagnetic NiO," *Nature Nanotech.*, **8**, 266-270 (2013). (査読有)
4. R. Ishikawa, N. Shibata, F. Oba, T. Taniguchi, S.D. Findlay, I. Tanaka and Y. Ikuhara, "Functional complex point-defect structure in a huge-size-mismatch system," *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 065504 (2013). (査読有)
5. N. Shibata, S.D. Findlay, Y. Kohno, H. Sawada, Y. Kondo and Y. Ikuhara, "Differential phase-contrast microscopy at atomic resolution," *Nature Phys.*, **8**, 611-615 (2012). (査読有)

[学会発表](計 45 件)

1. N. Shibata, "Direct imaging of noble metal atom adsorption on TiO<sub>2</sub> surfaces by scanning transmission electron microscopy," IWOX-IX, Tahoe city, CA, U.S.A., 2014.1.10.
2. N. Shibata, "Development of an advanced scanning transmission electron microscope for material science research," 2013 Millennium Science Forum, British Embassy Tokyo, Japan, 2013.11.13.
3. N. Shibata, S.D. Findlay and Y. Ikuhara, "Interface characterization by advanced STEM," FEMMS 2013, Lorne, Australia, 2013. 9. 11.
4. N. Shibata, S.D. Findlay and Y. Ikuhara, "Interface characterization by differential phase contrast STEM," iib2013, Halkidiki, Greece, 2013.6.27.
5. N. Shibata, S.D. Findlay, Y. Ikuhara, "Novel atomic-resolution STEM imaging by segmented annular all field detector," IUMRS-ICEM 2012, Yokohama, 2012.9.25.

[図書](計 1 件)

- Y. Ikuhara and N. Shibata (分担執筆) "Scanning Transmission Electron Microscopy -Imaging and Analysis-", Springer-Verlag (2011).

〔新聞発表〕

1. 「白金触媒の性能保つ方法発見」日本経済新聞 2014.1.7.
2. 「原子 1 個分極細磁石」日経産業新聞 2013.4.4.
3. 「酸化ニッケルを磁石に」日刊工業新聞 2013.3.25.
4. 「原子レベルの電場観察」日経産業新聞 2012.6.27.
5. 「原子レベルの電場観察」日刊工業新聞 2012.6.25.

〔その他〕

<http://interface.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

柴田直哉 (SHIBATA NAOYA)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：10376501

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし