

平成 30 年 5 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26706015

研究課題名(和文)酸素を利用した電子状態マッピングに関する研究

研究課題名(英文)study of electronic state mapping using oxygen

研究代表者

治田 充貴(Haruta, Mitsutaka)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：00711574

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は球面収差補正器を装備した走査型透過電子顕微鏡(STEM)と電子エネルギー損失分光法(EELS)を組み合わせることで、遷移金属酸化物における酸素の電子状態マッピングを原子分解能で可視化する技術を確立し、応用研究を行うものである。

電子状態マッピング実現のためには、原子分解能でS/Nの良いEELSスペクトルを得る手法開発が必要であり、本研究においてはまずこれに取り組み手法を確立した。次に応用研究として、銅酸化物高温超伝導体におけるホール分布を原子分解能で実空間で可視化することに成功した。さらに、化学結合の異方性を反映したスペクトルを原子分解能で測定することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：This research project intends to the realization of electronic state mapping of oxygen with atomic resolution using scanning transmission electron microscopy (STEM) and electron energy loss spectroscopy (EELS). First of all, we established a method for measuring high signal-to-noise ratio spectrum from individual atomic site without damage. Then, we succeeded for the first time in atomic-resolution two-dimensional mapping of holes in cuprate superconductors using an advanced technique. In addition, we have demonstrated the anisotropic chemical bond related to the difference between p_x and p_y orbitals was observed with atomic resolution. The results enables atomic-resolution anisotropic spectroscopy and is expected to give complementary information to the polarization-dependent X-ray absorption spectroscopy (XAS) which is widely used.

研究分野：電子顕微鏡学

キーワード：EELS STEM 電子状態マッピング

1. 研究開始当初の背景

近年の電子顕微鏡法は、原子を見るだけでなくその種類や状態をも分析するところまで研究が進んでいる。それを可能にする手法が、走査型透過電子顕微鏡(STEM)と電子エネルギー損失分光法(EELS)の組み合わせである。既に2007年には原子分解能での元素マップが実現され、原子の位置と種類が二次元で可視化できるようになっている。EELSの最大の利点はスペクトルの微細構造から電子状態の情報が得られることである。そのため、次のステージとして電子状態の可視化が期待される。一方、状態マップで重要なことは『**どういう状態を可視化するのか**』という点である。本研究では酸素のK殻電子励起スペクトルが多様な電子状態の情報を含むことから、これを利用した原子分解能での電子状態マッピングの実現に向けた研究を行う。

2. 研究の目的

(1)遷移金属酸化物におけるカチオンの組成比をSTEM-EELSと理論計算を併用して原子分解能で抽出することを目的とした。

(2)原子分解能で電子状態マッピングを実現するためには、S/Nの良いEELSスペクトルを各原子上から取得する必要がある。一方で、電子線ダメージや装置の不安定性から現実的にこれを行うのはこれまで困難であり、様々な材料に応用可能な測定手法の確立を目的とした。

(3)内殻電子励起スペクトルの吸収端近傍に現れる微細構造には非占有バンドの電子構造が反映されるため、これを利用して材料中にドーパされたホールの分布を実空間で原子分解能で可視化することを目的とした。

3. 研究の方法

(1)球面収差補正器を装備したSTEMとEELSを用い、ブラウンミレライト型酸化物の $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.07}\text{Mn}_{0.93}\text{O}_5$ における6配位と4配位サイトの金属元素(FeとMn)のサイト選択的な占有率について原子分解能で定量を行った。その際、非弾性散乱電子の非局在性の効果を明らかにするために通常よりも細かいスキャンステップによるオーバーサンプリングな条件で実験を行った。

(2)CCDノイズ低減のための研究ならびに、試料ドリフトを非線形に補正しながら多数枚のSTEM-EELSデータを足し合わせることで、S/N比と電子線ダメージを低減する手法の確立を(有)HREM社の協力を得て行った。

(3)高温超伝導銅酸化物に着目し、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ におけるSrドーパ量に依存したホールの実空間分布の違いについて、上述の手法を適応することで原子分解能での計測

を試みた。

4. 研究成果

(1)FeとMnは原子番号が一つしか違わないため、X線の散乱因子にほとんど違いが無く、通常はこれら进行分析の際には中性子線が使われるが、本研究ではEELSを用いることでFeとMnの2p準位の違いを利用して、原子分解能でサイト選択性を測定することができた。また、オーバーサンプリングしたことで、原子直上で実験的な組成比が一定になる部分があることがわかり、カチオン原子直上1.2の半径の範囲で分析すれば10%以下の誤差範囲で原子分解能での組成分析ができることが明らかとなった。(図1)

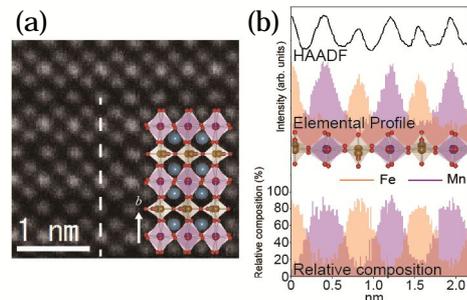


図1 (a) $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.07}\text{Mn}_{0.93}\text{O}_5$ のHAADF像(b) (a)の点線に沿って測定されたHAADF, FeとMnのL殻励起元素プロファイル, 組成比(Fe/Mn, Mn/Fe)プロファイル。

(2) CCDノイズの効率的な低減法を見出し、低ドーズでもS/Nの良いスペクトルを得ることができた。また、Oxford大で開発された非線形の試料ドリフトに伴う画像歪補正法に加えて、広く観察された単結晶領域から結晶学的に等価なサイトを自動的に見つけ出すプログラムを(有)HREM社の協力を得て組み合わせることで、一万カ所以上の領域のスペクトルデータを効率的に現実的な時間で足し合わせることを実現した。

(3) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ におけるSrドーパ量に依存したホールの実空間分布の違いについて、構築した手法を適応し、原子分解能で可視化を試みた。超伝導酸化物は一般的に電子線損傷に弱いですが、本手法を用いた結果、低ドーズ条件で試料を壊すことなく、かつS/Nの良いスペクトルを原子分解能で測定することに成功し、またスペクトルの微細構造を使った電子状態マッピングにより原子分解能でホールの空間分布を可視化することに成功した。また、ホールのドーパ量に依存してアンダードーパ側とオーバードーパ側でホールの分布の違いがあることを実空間で可視化することができた。(図2)さらに得られたスペクトルには原子分解能で電子軌道の異方性が反

映されていることが明らかとなった。

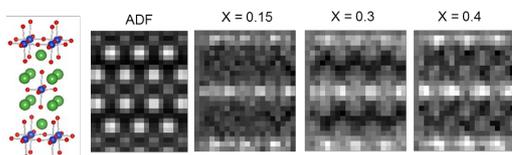


図 2 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の構造モデルならびに ADF 像、ホールに由来する各ピークを用いてマッピングしたホール分布像。

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 15 件)

1. S. Chan, M. Liu, K. Latham, M. Haruta, H. Kurata, T. Teranishi and Y. Tachibana, Monodisperse and size-tunable PbS colloidal quantum dots via heterogeneous precursors, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 2182-2187 (2017) (査読有)
2. K. Hirai, R. Aso, Y. Ozaki, D. Kan, M. Haruta, N. Ichikawa, H. Kurata and Y. Shimakawa, Melting of Oxygen Vacancy Order at Oxide-Heterostructure Interface, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 30143-30148 (2017) (査読有)
3. K. Shirai, T. Sugimoto, K. Watanabe, M. Haruta, H. Kurata and Y. Matsumoto, Effect of Water Adsorption on Carrier Trapping Dynamics at the Surface of Anatase TiO_2 Nanoparticles, *Nano Lett.*, **16**, 1323-1327 (2016) (査読有)
4. D. Kan, R. Aso, R. Sato, M. Haruta, H. Kurata and Y. Shimakawa, Tuning magnetic anisotropy by interfacially engineering the oxygen coordination environment in a transition metal oxide, *Nat. Mater.*, **15**, 432-438 (2016) (査読有)
5. H-L. Wu, R. Sato, A. Yamaguchi, M. Kimura, M. Haruta, H. Kurata, T. Teranishi, Formation of pseudomorphic nanocages from Cu_2O nanocrystals through anion exchange reactions, *Science*, **351**, 1306-1310 (2016) (査読有)
6. M. Haruta, Y. Hosaka, N. Ichikawa, T. Saito, Y. Shimakawa, H. Kurata, Determination of Elemental Ratio in an Atomic Column by Electron Energy-Loss Spectroscopy, *ACS Nano*, **10**, 6680-6684 (2016) (査読有)
7. C-H. Tsai, S-Y. Chen, J-M. Song, M. Haruta and H. Kurata, Effect of Ag Templates on the Formation of Au-Ag Hollow/Core-Shell Nanostructures, *Nanoscale Research Letters.*, **10**, 438 (2015) (査読有)
8. E. Baba, D. Kan, Y. Yamada, M. Haruta, H. Kurata, Y. Kanemitsu and Y. Shimakawa, Optical and transport properties of transparent conducting La-doped SrSnO_3 thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48**, 455106 (2015) (査読有)
9. T. T. Trinh, R. Sato, M. Sakamoto, Y. Fujiyoshi, M. Haruta, H. Kurata and T. Teranishi, Visible to near-infrared plasmon-enhanced catalytic activity of Pd hexagonal nanoplates for the Suzuki coupling reaction, *Nanoscale*, **7**, 12435-12444 (2015) (査読有)
10. Y. Hosaka, N. Ichikawa, T. Saito, M. Haruta, K. Kimoto, H. Kurata, and Y. Shimakawa, $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_6$: a layered double perovskite with unusually high valence Fe^{4+} in a layered arrangement, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 657-661 (2015) (査読有)
11. 阪部 周二, 倉田 博基, 橋田 昌樹, 時田 茂樹, 井上 峻介, 根本 隆, 治田 充貴, 渡邊 浩太, 電子顕微鏡の進化とレーザー加速電子を用いた超高速電子線回折法, *レーザー研究*, **43**, 138-143 (2015) (査読有)
12. 治田 充貴, STEM-EELS による高分解能電子状態解析, *顕微鏡*, **49**, 132-137 (2014) (査読有)
13. D. Tanaka, Y. Inuta, M. Sakamoto, A. Furube, M. Haruta, Y.-Gi So, K. Kimoto, I. Hamada and T. Teranishi, Strongest π -metal orbital coupling in a porphyrin/gold cluster system, *Chem. Sci.*, **5**, 2007-2010 (2014) (査読有)
14. J. Kikkawa, S. Terada, A. Gunji, M. Haruta, T. Nagai, K. Kurashima and K. Kimoto, Understanding Li-K edge structure and interband transitions in Li_xCoO_2 by electron energy-loss spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 114105 (2014). (査読有)
15. T. Nagai, M. Haruta, M. Kikuchi, W. Zhang, M. Takeguchi, K. Kimoto, Direct observation of atomic columns in a Bi-2223 polycrystal by aberration-corrected STEM using a low accelerating voltage, *Physica C: Superconductivity*, **500**, 33-39 (2014) (査読有)

[学会発表](計 16 件)

1. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ におけるホール分布, 治田 充貴、藤吉好史、根本隆、石塚顕在、石塚

- 和夫、倉田博基；日本顕微鏡学会第 73 回
 学術講演会, 2017/05/30
2. ADF-STEM 像コントラストの検出角依存性, 治田充貴、富崎友理子、根本隆、倉田博基；日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会
 3. EELS マッピングと分析 – 現状、限界、将来のニーズ, 治田充貴；Thermo Fisher Scientific / マテリアルサイエンス分析技術セミナー 最新の顕微鏡技術, 2017/09/13 (招待講演)
 4. Distribution of electron hole in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$; M. Haruta, Y. Fujiyoshi, T. Nemoto, A. Ishizuka, K. Ishizuka, and H. Kurata, 8th International Workshop on Electron Energy Loss Spectroscopy and Related Techniques (EDGE 2017) 2017/05/14
 5. Studying Ordered Defect Structures in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanowhiskers by Negative Spherical Aberration TEM and Monochromated STEM-EELS, Ming-Wei Lai, Mitsutaka Haruta, Takashi Nemoto and Hiroki Kurata ; 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会, 2017/05/30
 6. Atomic Resolution Quantification of Elemental Ratio; Mitsutaka Haruta, The 11th Asia-Pacific Microscopy Conference, 2016/05/23, (招待講演)
 7. Determination of elemental ratio in an atomic column by STEM-EELS"; Mitsutaka Haruta, Yoshiteru Hosaka, Noriya Ichikawa, Takashi Saito, Yuichi Shimakawa, Hiroki Kurata, The 16th European Microscopy Congress, 2016/08/23
 8. Probing the directionality of local electronic states in SrTiO_3 by momentum-selected STEM-EELS"; Atsushi Yamaguchi, Mitsutaka Haruta, Takashi Nemoto, Hiroki Kurata, The 16th European Microscopy Congress, 2016/08/23
 9. Accuracy of elemental ratio with atomic resolution in experimental STEM-EELS"; M. Haruta, The 11th Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, 2016/09/12
 10. 角度選択 STEM-EELS による局所電子構造の異方性, 山口睦、治田充貴、根本隆、倉田博基；日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会, 2016/06/15
 11. EELS の基礎と応用, 治田充貴；2016 年
- JEOL ユーザーズミーティング, 2016/12/2
 (招待講演)
12. STEM-EELS による原子分解能定量評価, 治田充貴 保坂 祥輝, 市川 能也, 斉藤 貴志, 島川 祐一, 倉田 博基; 日本顕微鏡学会 第 71 回学術講演会, 2015/05/14
 13. Local electronic structure Analysis for brownmillerite $\text{CaFeMnO}_{2.5}$, Mitsutaka Haruta, Yoshiteru Hosaka, Noriya Ichikawa, Takashi Saito, Yuichi Shimakawa and Hiroki Kurata; The 2nd East-Asia Microscopy Conference, 2015/11/24
 14. 金属酸化物における酸素の電子状態マッピング, 治田充貴、長井拓郎、倉嶋敬次、島川祐一、倉田博基、木本浩司；第 61 回応用物理学会春季学術講演会 2014/03/17
 15. STEM-EELS 法を用いた原子分解能での電子状態解析, 治田充貴、長井拓郎、Lugg Nathan、Neish Melissa、Allen Les、倉田博基、木本浩司；日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会, 2014/05/11 (招待講演)
 16. Atomic resolution electronic state analysis in La_2CuO_4 ", M. Haruta, T. Nagai, N. R. Lugg, M. J. Neish, M. Nagao, K. Kurashima, L. J. Allen, T. Mizoguchi and K. Kimoto; 18th International Microscopy Congress(IMC2014), 2014/09/07
- 4.
- 〔図書〕(計 0 件)
- 〔産業財産権〕
- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)
- 〔その他〕
 ホームページ等
<http://eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp/Root/News/>
- 6 . 研究組織
 (1)研究代表者
 治田 充貴 (HARUTA, Mitsutaka)
 京都大学 化学研究所 助教
 研究者番号：00711574