

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：13302

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13622

研究課題名(和文) 界面ポテンシャル逐次測定法の開発によるイオン拡散の可視化

研究課題名(英文) Visualization of ion diffusion process at interface by sequential measurement method of electrostatic potential.

研究代表者

大島 義文(Oshima, Yoshifumi)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

研究者番号：80272699

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：透過型電子顕微鏡(TEM)像に強度輸送方程式を適用することで、異相界面の静電ポテンシャル分布の可視化、および、それに基づいたイオン拡散の様子を明らかにする目的で研究を推進した。静電ポテンシャル分布を得るため、アンダーフォーカス、インフォーカス、オーバーフォーカスの3枚のTEM像から、a-Ge膜/真空界面における静電ポテンシャル分を得ることに成功した。これを実現するため、ホワイトノイズの低周波数成分が強調されるという課題の解決、および、2相界面のTEM像という周期的境界条件が満たされていない像に強度輸送方程式を適用するための課題を解決することを行った。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the visualization of the electrostatic potential distribution at the interfaces of two different phases and find the local ion diffusion at the interface, intensity transport equations was applied to the transmission electron microscope (TEM) images. We succeeded in obtaining the electrostatic potential at the a-Ge film / vacuum interface from the three TEM images of under focus, in focus and over focus. Actually, we solved the problem that the low frequency component of white noise is emphasized in the TIE phase map by narrower region of interest, and also solved the problem that the intensity transport equation could not be applied to the image not satisfying the periodic boundary condition such as TEM image of two phase interface by mirroring method.

研究分野：表面界面物性

キーワード：透過型電子顕微鏡 位相情報 静電ポテンシャル イオン拡散

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池など多くの蓄電デバイスでは、界面を通じたリチウムイオンやプロトン拡散が特性を決める上で重要なプロセスとなっている。界面は、電極の結晶方位や形状が場所によって異なっており、それが理由で拡散速度が場所によって異なることが予想されている。しかしながら、このような局所的なイオン拡散を明らかにする手法は無い。もし、局所的なイオン拡散が明らかになれば、界面構造を制御することで、例えば、高速充電可能なリチウムイオン電池の開発などにつながると期待されている。

### 2. 研究の目的

透過型電子顕微鏡像にホイヘンスの原理に由来する強度輸送方程式 (TIE) に基づいた位相再生法を適用することで、界面ポテンシャル分布を導出できるようにする。また、10 秒程度の間隔で逐次的に界面ポテンシャル分布を獲得できるプログラムを開発する。

### 3. 研究の方法

オーバー、ジャスト、アンダーフォーカスの 3 枚の TEM 像から位相像を得るには、画像処理の工夫が必要である。本質的に、ホワイトノイズの低周波数成分が強調されるという課題、2 相界面の TEM 像という周期的境界条件が満たされていない画像に強度輸送方程式を適用するための課題などを解決する必要がある。これらの画像処理を工夫することで、2 相界面の静電ポテンシャル分布を得ることを検討した。

### 4. 研究成果

3 枚の TEM 像に強度輸送方程式を適用して得られる位相像は、オーバーとアンダーフォーカスの差分 TEM 像をフォーカスのずれ量で割り、さらに、ジャストフォーカスで規格化した像、いわゆる微分 TEM 像を 2 階積分してもとめることで得られる。そのため、TEM 像のホワイトノイズのうち、特

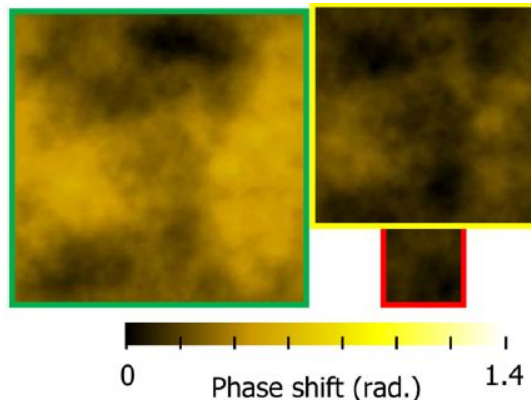


図 1 真空領域において 322x322, 241x241, 83x83 nm<sup>2</sup> の領域から得られた 3 枚の位相像を示す。

に低周波数成分が位相像では強調されてしまうという問題があった。この問題は、位相像を得るための TEM 像の領域をできるだけ狭くすることで解決できることを確認した(図 1)。つまり、領域が狭くなることで、TEM 像の幅で決まる最も低い周波数の値が大きくなるため、相対的な低周波数の寄与が小さくなり、位相像のノイズが減っていることを確認した。

もう一つの課題は、周期的境界条件に関わる問題である。界面を含んだ画像は、必ず値が不連続な境界を有している。この境界の存在によって、本来ないはずの最も低い周波数成分やその倍波成分に関わる位相が発生する。つまり、解析によって得られる位相には、界面による本来の位相情報に加え余計な位相が重なってしまう。この周期的境界条件の影響を避ける工夫が求められていた。我々は、この周期的境界条件の問題を解決すべく、得られた界面の TEM 像を 4 回対称を保つように 4 枚配置した TEM 像(合成した像)を得ることで、界面の TIE 位相像を求めることを試みた。この合成像では、境界の強度がほぼ一様となることが期待できる。観察試料として、薄いアモルファス・ゲルマニウム(a-Ge)膜と真空の界面を用意した。a-Ge 膜の厚さは、電子エネルギー損失分光法(EELS)の測定結果から、 $4.2 \pm 0.4$  nm と見積もっている。

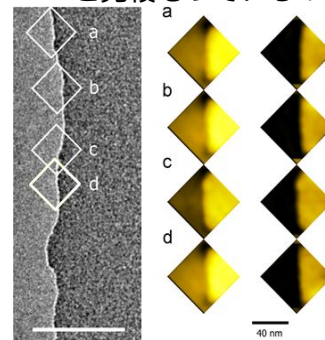


図 2 a-Ge 膜/真空界面の TEM 像。中央カラムは 4 回対称を保つような TEM 像を合成して得た TIE 位相像であり、右カラムは緩やかに変化するバックグラウンドを差し引いた後の TIE 位相像である。

図 2 左カラムは a-Ge 膜/真空界面の TEM 像である。図中、白い四角で示した領域について 4 回対称を保つような TEM 像を合成して得た TIE 位相像である。得られた位相像では、界面に応じた位相差を見ることができる。しかしながら、界面における位相変化に加え、界面垂直方向に沿って真空から a-Ge 膜に内部に向かってゆるやかに変化する位相が加わっている(図 2 中央カラムを参照)。これは、対称化によって現れる低周波成分を反映した変調と考えられる。そこで、界面の位相変化を抽出するため、このゆるやかな位相変化にフィットするように最小 2 乗法を用いて得た直線を差し引いた。図 2 右カラムは、差し引いた後の TIE

位相像である。4か所で得られたTIE位相像では、真空とa-Ge膜の界面と同じような位相変化を再現できている。

界面の位相差は約0.5 radであったa-Ge膜の内部ポテンシャルとして $18.3 \pm 1.8$  Vを得た。これはGe結晶の内部ポテンシャル(理論値14.7 Vおよび実験値14.3 V)よりも高い。内部ポテンシャルは、試料の厚さが減少するにつれて表面効果が顕著となるため、増加すると報告されている。a-Ge膜がかなり薄いことを考慮すると、測定された高い内部ポテンシャルも表面効果によるものと考えられる。

以上、4回対称を保つように合成したTEM像を用いることで、周期的境界条件に由来する問題点が軽減でき、界面のTIE位相像を得ることができた。

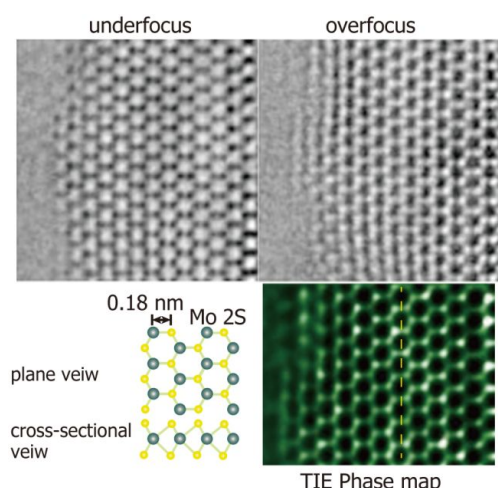


図3 上段は、それぞれフォーカス量 $\pm 8$  nmで得た高分解能TEM像、下段は、MoS<sub>2</sub>シートの構造モデルとTIE位相像。

TIEを用いて、原子スケールで位相像の取得に挑戦した。図3は、 $\pm 8$  nmのデフォーカス値で得られたMoS<sub>2</sub>シートの高分解能TEM像とそこから得られたTIE位相像である。球面収差補正を用いているため、わずかなデフォーカス値のTEM像において、高い空間分解能でアンダーフォーカスとオーバーフォーカスにおける異なるフレネル縞を明瞭に観察できた。なお、6 nm未満のデフォーカス値で得たTEM像は、フレネル縞のコントラストがノイズと比べて明瞭でないほど弱く、TIE位相像を得るのに適していなかった。一方、10 nm以上のデフォーカス値で得たTEM像は、コントラストが高いものの空間分解能が低下しており(ぼやけている)原子分解能TIE位相像を得るのに適していなかった。

得られたTIE位相像で、より明るい原子カラムは、モリデン原子(Mo)サイトに対応し、やや暗い原子カラムは、2つの硫黄原子(2S)サイトに対応している。つまり、原子のポテンシャルの大きさに対応した位相変化が得られている。その結果、TIE位相像には、黄色い点線で示す境界に対し右

側と左側ではMoサイトと2Sサイトの位置が反転しており、この境界が60度粒界であることがわかった。

このように、TIEによる位相像の取得から、原子スケールで定量的に議論できることを明らかにした。これは、カラム内にあるイオンの数などもわかることを示す。このように、TIE法を用いて原子レベルの定量的な情報が得られることがわかった。

## 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4件)

大島 義文, 張 暁賓, 「強度輸送方程式を用いた位相マッピング」, 顕微鏡 52 巻 1 号 19-23 (2017). (査読有)

X. Zhang and Y. Oshima, "Atomic resolved Phase Map of monolayer MoS<sub>2</sub> retrieved by Spherical Aberration -Corrected Transport of Intensity Equation", Microscopy 65 (2016) 422-428. (査読有)

DOI: 10.1093/jmicro/dfw026

X. Zhang and Y. Oshima, "Experimental Evaluation of Spatial Resolution in Phase Maps Retrieved by Transport of Intensity Equation", Microscopy 64 (2015) 395-400. (査読有)

DOI: 10.1093/jmicro/dfv045

X. Zhang and Y. Oshima, "Practical procedure for retrieval of quantitative phase map for two-phase interface using the transport of intensity equation", Ultramicroscopy 158 (2015) 49-55. (査読有)

DOI: 10.1016/j.ultramic.2015.06.015

[学会発表](計4件)

X. Zhang, S. Iwashita, M. Schmidt, M. Muruganathan, H. Mizuta and Y. Oshima, "Development of a TEM holder for electronic conductance measurement of suspended graphene nanoribbons", 20th International Vacuum Congress, August 21 to 26 (2016) NS-P3-086, Busan (Korea)

X. Zhang, Y. Oshima, "Atomic Resolved Phase Map of MoS<sub>2</sub> Monolayer Sheet Retrieved by Spherical Aberration Corrected Transport of Intensity Equation", Microscopy and Microanalysis 2016, 4, August (2016) Portland (USA).

X. Zhang, Y. Oshima, "Phase Map of a Single MoS<sub>2</sub> Sheet Retrieved by Aberration Corrected Transport of Intensity Equation", 2nd East-Asia Microscopy Conference, 25, Nov. 2015, B12-P-01, The Himeji Chamber of Commerce and Industry (Himeji, Hyogo)

張 暁賓, 大島 義文, 「収差補正 TIE 法

を用いた 2 硫化モリブデンシートの原子分解能位相像」, 日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会, 2015 年 5 月 13 日, 13amB\_11-07, 京都国際会議場 (京都府京都市)

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大島 義文 (OSHIMA, Yoshifumi)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

研究者番号: 80272699

### (2) 研究協力者

張 曉賓 (ZHANG, Xiaobin)

北陸先端科学技術大学院大学・ナノマテリアルテクノロジーセンター・研究員

研究者番号: 40647111