

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03849

研究課題名(和文) 軽元素標的型ラボラトリー逆光電子ホログラフィー装置開発と先端機能材料への応用

研究課題名(英文) Development of inverse photoelectron holography targeting light elements and its application to advanced materials

研究代表者

林 好一 (HAYASHI, Koichi)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20283632

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：逆光電子ホログラフィーは、特定元素周辺の3D原子配列を再生できる原子分解能ホログラフィーの中で比較的新しい手法であり、電子顕微鏡などの電子ビームを用いて軽元素のホログラムを観測できる点に特徴がある。この特徴を生かすために、SrTiO₃単結晶からの酸素の特性X線を観測することによって、酸素周辺の原子配列のホログラム測定を試みた。その結果、酸素周辺の明瞭な原子像が再生できることが判明した。次に、応用研究として、SrTaO₂N薄膜における窒素と酸素のホログラムの測定を行った。窒素のホログラムパターンのコントラストは酸素よりも大きく、窒素周辺の局所構造の方がより高い秩序を形成していることが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

蛍光X線ホログラフィーや光電子ホログラフィーなどの原子分解能ホログラフィーは、大型放射光実験施設をベースに発展してきたが、実験遂行までに半年程度以上の期間を要す。そのような中、逆光電子ホログラフィーの開発により、研究室ベースで時間を置かずに原子分解能ホログラムを測定できるようになった。近年、軽元素戦略における材料開発や複合アニオン化合物の探索などが盛んに行われているが、酸素などの複数のアニオンのホログラムを同時に測定できる本手法は、これらの材料分野における局所構造解析に対して有効である。

研究成果の概要(英文)：Inverse photoelectron holography is a relatively new technique in atomic resolution holography that can reproduce a 3D atomic arrangement around a specific element. Holograms of light elements can be easily measured using an electron beam in an electron microscope. In order to make use of this feature, we attempted to measure holograms of atomic arrangement around oxygen in SrTiO₃ single crystal by detecting the oxygen characteristic X-rays, and successfully reconstructed clear atomic images. Next, in order to apply this technique, we measured nitrogen and oxygen holograms in SrTaO₂N thin films. It was found that the contrast of the hologram pattern of nitrogen was higher than that of oxygen, and that the local structure around nitrogen was more ordered than that around oxygen.

研究分野：理工学

キーワード：逆光電子ホログラフィー 局所構造 軽元素 三次元原子像 複合アニオン化合物

1. 研究開始当初の背景

原子分解能ホログラフィーは原子によって散乱された波を、散乱されていない波で干渉させ、その干渉パターンを記録する撮像法である。特定元素周囲の三次元原子像を再生することのできるという特徴を持っており、従来の回折手法では得られなかったドーパント周囲の局所構造等を得ることができる。現在、実用化されている原子分解能ホログラム測定手法としては、蛍光 X 線を利用した蛍光 X 線ホログラフィー¹⁾や光電子を利用した光電子ホログラフィー、中性子線を利用した中性子ホログラフィー²⁾が存在している。ホログラムの振動パターンは得られるシグナルに対して小さく観測するのが難しく、そのため、従来から用いられている手法には大強度の放射線を用いるために大型の放射光施設の利用が必須であり、測定できる試料の数が制限される。本研究で取り組んでいる逆光電子ホログラフィー³⁾は、数ある原子分解能ホログラフィーの手法の一つであり、電子線の干渉を測定することによりホログラムを測定する。この手法では、電子線源として電子顕微鏡の電子銃を用いることができるため、従来の手法のように大型施設を使用せずに測定が可能である。

また、近年、複合アニオン化合物と呼ばれるような、複数のアニオンを持つ物質が鉛フリーの光変換材料として新たに注目されている。このような材料の物性にはアニオン同士の配列が重要な要素の一つと考えられており、軽元素の局所構造解析は物性の根幹の解明に対して有用であると考えられている。逆光電子ホログラフィーは、真空下での測定が可能であるため、軽元素をエミッターとしたホログラム測定が可能であり、これらのような複合アニオン化合物のそれぞれのアニオン周囲の局所構造解析が可能と考えられる。しかし、逆光電子ホログラフィーは開発途中の手法であり、軽元素を目的とした測定例は存在していなかったため、標準試料を用いた軽元素測定可能性を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

逆光電子ホログラフィーは、電子顕微鏡を用いるため原子番号がボロン(B)より大きな元素に対する測定が可能であるが、従来の研究では原子番号の小さい元素に対する測定は実際には行われていない。そのため、逆光電子ホログラフィーの軽元素測定可能性を実証するために標準試料を用いて、測定試料中の軽元素を測定することによる軽元素測定可能性の実証を行う。標準試料としては導電性のある酸化物単結晶として Nb ドープ SrTiO₃ を用いて測定を行う。加えて、逆光電子ホログラフィーの基礎研究として、従来、主に測定されていた吸収端の付近での測定以外にも吸収端から大きく離れた高エネルギーのホログラム測定を行い、高エネルギー電子によるホログラムと原子像への影響の調査を行う。

また、複合アニオン化合物の中でペロブスカイト構造を持つ SrTa₂N は酸窒化物の中で初めて強誘電体的な性質を示した材料であり、複合アニオン化合物の中でも特有な性質を持つ物質として期待されている。⁴⁾この酸窒化物ペロブスカイトは酸素と窒素のコンフィギュレーションにより、シス型とトランス型の 2 種類の構造を取ることが第一原理計算で求められている。バルクの SrTa₂N ではシス型が科学的に安定であることが計算により判明しており、従来の回折手法による測定で同様の結果が得られている。一方、ペロブスカイトの基板の上に薄膜成長させ格子ミスマッチによる応力を加えて熱力学的に不安定であるトランス型を安定化させるといった研究が行われている。しかし、このような薄膜試料では従来の手法での構造解析は難しく、現在までに酸窒化物ペロブスカイト材料のアニオン配列の解析を行った例は少なく、アニオンの配列に関して不明な点は数多く残されている。逆光電子ホログラフィーはこのような薄膜試料にも用いることができると考えられており、軽元素を測定であるといった利点も加えてアニオンの配列解析に対して利用することができる。本研究では逆光電子ホログラフィーで酸素と窒素のホログラムを測定することにより、薄膜中のアニオン配列を考察した。

3. 研究の方法

本研究では、軽元素測定可能性を調査する上での標準試料として Nb ドープ SrTiO₃ 基板を用いて酸素の逆光電子ホログラフィー測定を行った。複合アニオン化合物では、酸窒化物強誘電体である SrTa₂N をホログラム測定に用いた。酸窒化物強誘電体の試料は Nb ドープ SrTiO₃ 基板の上に薄膜を成長させたものを用いた。本試料の測定では酸素と窒素のホログラムの同時測定を行った。本測定では、測定する試料を走査電子顕微鏡の測定チャンバーに入れ、電子線を試料に照射し、エネルギー分散型のシリコンドリフト検出器を用いることで特性 X 線スペクトルを測定した。

試料は回転角 θ 及び、入射角 ϕ の 2 軸で走査させ、それぞれの角度で特性 X 線強度の測定を行い、特性 X 線強度の角度依存性を測定することにより、ホログラムの測定を行った。試料は $0^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ 及び $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ の範囲の角度で走査し、それぞれの点で 30 秒間のスペクトル収集を行った。標準試料の測定では、エネルギーが測定やホログラムの結果にどのように影響を及ぼすかを評価するために、酸素の吸収端に近い 1.5keV の電子線と吸収端から大きく離れた

20.0keV の電子線を用いた。一方、酸窒化物の測定では、酸素と窒素の特性 X 線を効率よく測定することのできる 2.5keV のエネルギーの電子線を用いた。

得られたスペクトルデータから、フィッティングによりそれぞれの特性 X 線強度を取り出し、球面上に投影することによってホログラムの作成を行い、測定した試料の結晶対称性を加えることにより広範囲のホログラムを得た。測定によって得られたホログラムは SPEA-MEM と呼ばれる原子像再生手法を用いて再生を行った。この手法では単一エネルギーからの原子像再生も行うことができ、それぞれのエネルギーでの原子像再生を行った。

4. 研究成果

4.1 SrTiO₃ の酸素周辺の局所構造解析

逆光電子ホログラフィーの測定に当たって、現在の測定環境に対応させた測定プログラム開発を行った。プログラミングには言語 Python を用いて、GUI 操作を自動化させることにより測定プログラムを作成した。また、今回の測定系では電子顕微鏡のステージ操作と X 線検出器の操作をそれぞれ個別の PC で行う必要があったため、ソケット通信を用いてそれぞれ異なるプログラム同士の同期実行を実装した。

その後、Nb ドープ SrTiO₃ に対して 1.5keV と 20.0keV の電子線で測定を行った。測定時に得られた特性 X 線スペクトルには酸素の K 線(0.52keV)と Ti の L 線(0.41keV)の二つのスペクトルが混ざっていたが、スペクトルに非線形最小二乗法を用いることにより酸素の特性 X 線強度のみを取り出した。測定で得られたホログラムを図 1 (a) (b)に示す。それぞれのホログラムには前方散乱ピークと呼ばれるつよいスポット上のパターンや定在波線と呼ばれるような線状のパターンのような光電子ホログラフィーにおいて特徴となるパターンを得ることに成功した。また、20.0keV の高エネルギーのホログラムでは 1.5keV のホログラムと比較して、よりシャープな定在波線と微細なパターンを得た。これらの結果の妥当性を調べるために、理論計算でホログラムを求め、図 1 (c) (d)のような実験と近いパターンを得ることに成功した。

この理論計算では、1.5keV のホログラムでは半径 30 のクラスターで平均自由行程 20 の条件の元で計算しており、実験におけるホログラムは 1.5keV における試料中の電子の非弾性平均自由行程である 20 を反映している。高エネルギーの電子線はよりおおきな非弾性平均自由行程を持つため、電子線のエネルギーを調節することにより、表面付近のホログラムとバルクのホログラムを同一のセットアップで測定することが可能であるといった展望を示唆した。

これらの測定と計算によるホログラムを用いて酸素を中心とした原子像の再生

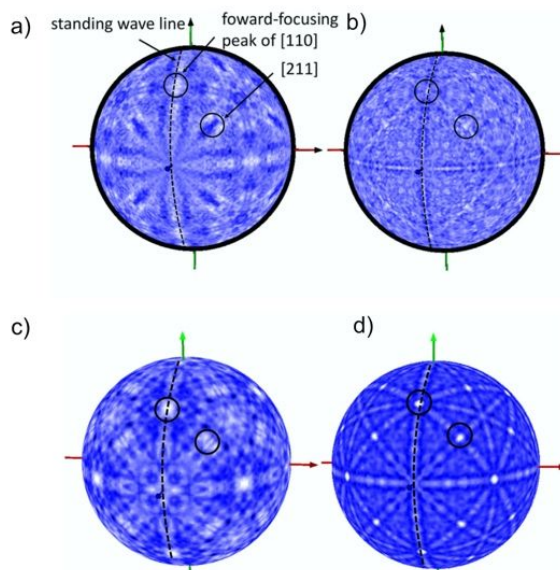


図 1 SrTiO₃ の標準試料を用いて測定されたホログラム (a), (b) と理論計算によって得られたホログラム (c), (d)。それぞれのホログラムにまるで囲まれた前方散乱ピークや線で表した定在波線パターンが現れている。(a), (c) は入射電子線 1.5 keV、(b), (d) は 20.0 keV に対応している。

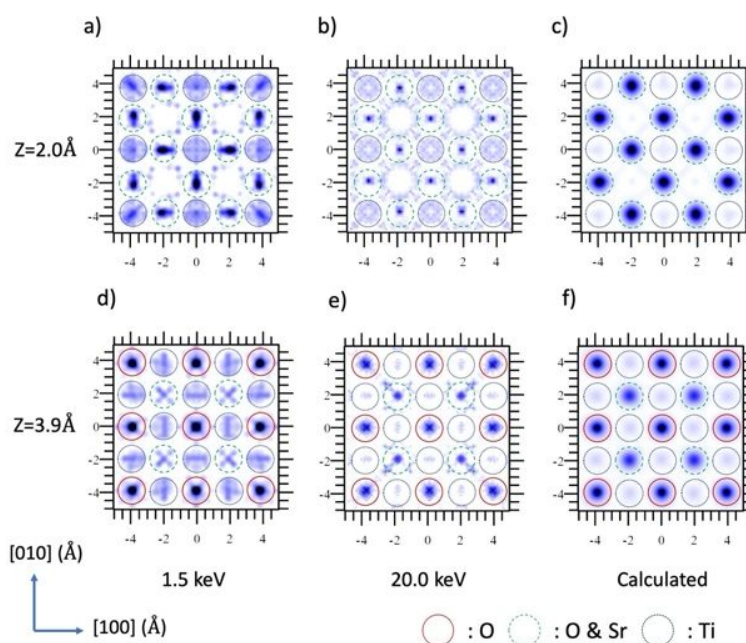


図 2 図 1 で得られたホログラムに SPEA-MEM を適応し再生した原子像。ペロプスカイト構造中に酸素は 3 つの異なるサイトに存在しているため、原子像は 3 つの酸素の原子像の重ね合わせとなっている。

を行った。この計算により得られた原子像を図 2 に示す。原子像の再生には並進対称性を加えることにより、より明瞭な原子像を再生させた。1.5keV、20.0keV のホログラムから再生させた原子像はどちらも計算によるホログラムからの原子像と同じ位置に原子像を確認した。また、通常はホログラムの再生像では原子番号が大きいほど原子像の強度が大きくなるが、この再生像では Ti や Sr の原子像よりも軽い元素である酸素の原子像が強く現れている。これは、SPEA-MEM は指定した元素の散乱パターンを元にした再生手法であり、今回用いた散乱パターンの酸素のみが強調されその他の元素の原子像が弱くなったためである。5)

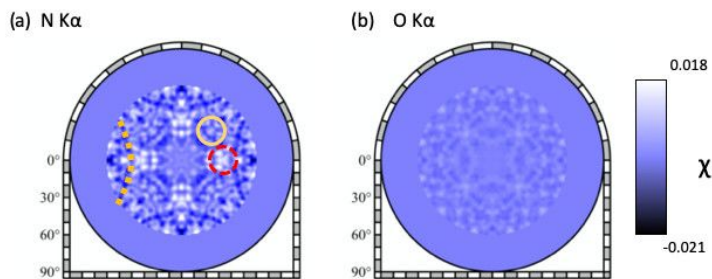


図 3 SrTaO₂N 薄膜により測定されたホログラム。

4.2 SrTiO₂N のアニオン周辺の局所構造解析

酸窒化物強誘電体である SrTaO₂N の薄膜に対して逆光電子ホログラム測定を行った。この測定では得られたスペクトルに酸素の K 線と窒素の K 線が非常に近いエネルギーに存在するため、ピークフィッティングによりスペクトルを分離し、酸素のホログラムと窒素のホログラムを同一の測定データから作成した。その結果得られたホログラムを図 3 に示す。これらの測定結果には SrTiO₃ の測定と同様につよい前方散乱ピークを確認することができる。しかし、酸素のホログラムは窒素のホログラムと比較して、ホログラムの振幅がかなり小さく、コントラストの低いホログラムとなった。本測定で用いたエネルギーの電子線の非弾性平均自由行程はおよそ 30 と見積もることができ、薄膜試料の厚さ(300)と比較して十分に小さい。そのため、基板からの特

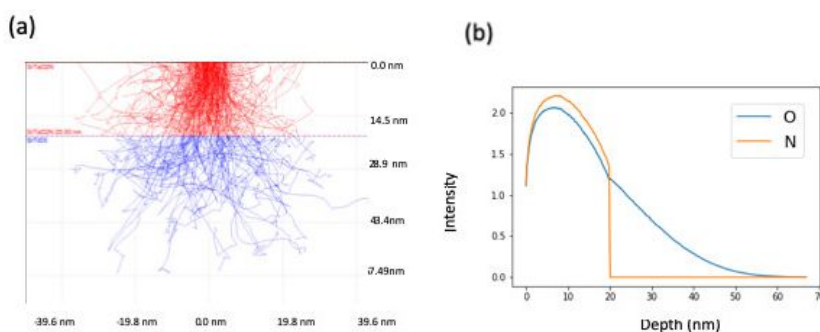


図 4 SrTaO₂N 薄膜中の電子の透過のシミュレーション。(b)は特性 X 線の侵入深さ依存性であり酸素の特性 X 線のうちおよそ 30%が基板からの影響である。

定データから作成した。その結果得られたホログラムを図 3 に示す。これらの測定結果には SrTiO₃ の測定と同様につよい前方散乱ピークを確認することができる。しかし、酸素のホログラムは窒素のホログラムと比較して、ホログラムの振幅がかなり小さく、コントラストの低いホログラムとなった。本測定で用いたエネルギーの電子線の非弾性平均自由行程はおよそ 30 と見積もることができ、薄膜試料の厚さ(300)と比較して十分に小さい。そのため、基板からの特

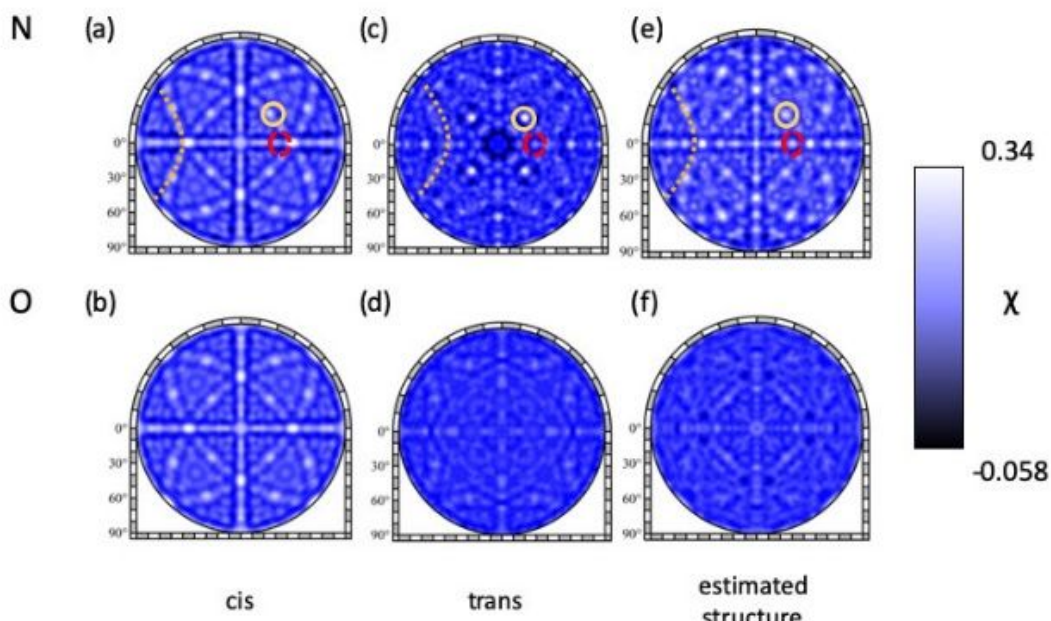


図 5 SrTaO₂N の第一原理計算によって求められた結晶構造を元に計算したホログラム。(e)、(f)は図 6 で示すような本研究で提案した配列を元に計算したホログラム。

性 X 線は全て非弾性散乱された電子により励起されたものであり、ホログラム振動に影響を与えず、ホログラムのコントラストに悪影響を及ぼす。この影響を調べるためにモンテカルロ法による電子線シミュレーションを CASINO と呼ばれるソフトウェアを用いることによって計算した。その結果基板からの酸素の K 線は薄膜試料からの特性 X 線強度の 30% であり、測定の本ホログラムに現れたコントラストの差を説明するには不十分であった (図 4)。そのため、この大きなコントラストの差は、酸素周囲の局所構造が窒素周囲の局所構造よりもかなり乱れていることが大きく起因していると考えられる。

この試料は先行研究による第一原理計算により、シス型とトランス型と呼ばれるアニオンの配列の異なる二つの構造が予測されている。それぞれの予測される構造に対して窒素と酸素の本ホログラムの理論計算を行い、その結果を図 5 に示す。これらの計算結果では、トランス型のホログラム (図 5 (c)) は測定の本ホログラムでは弱い前方散乱ピークの現れる方向に強い前方散乱ピークが現れており、トランス型のみ計算結果は測定と比較して大きく離れていると考えられる。一方、シス型のホログラムでは、前方散乱ピークが全体的にぼやけており、測定で得られたホログラムに見えるような明瞭な前方散乱ピークは観測されていない (図 5(a))。

そこで、トランス型のはっきりとした前方散乱ピークとシス型の前方散乱ピークの強度といった点を合わせた特徴を作り出すために、トランス型の構造を元に発展させた図 6 のような新たな構造を提案した。この構造では薄膜中ではシス型として存在しているのではなくトランス型が一方向のみでなく、様々な向きを向いているといったモデルを立てた。このモデルでの計算結果では、前方散乱ピークの強度の点では測定の本ホログラムとの一致を確認した (図 5(e))。また、この構造での酸素の本ホログラムも測定の本ホログラムと同様に窒素の本ホログラムと比較してコントラストが小さいホログラムとなることも確認された。

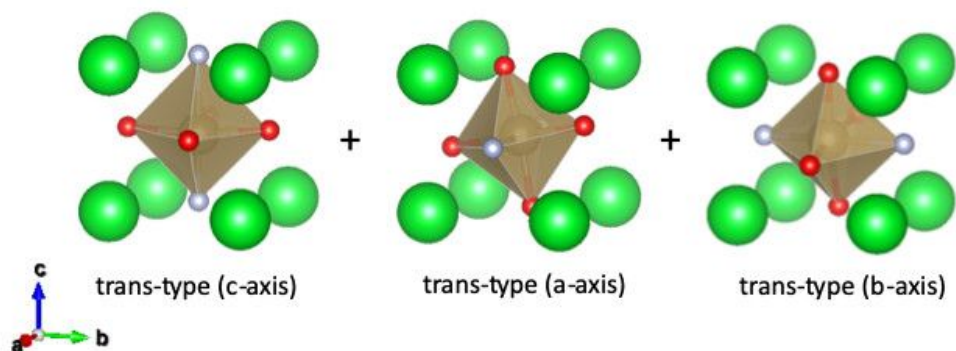


図 6 本研究で提案した SrTaO₂N 薄膜でのアニオン配列。構造自体は第一原理計算で求められたトランス型と同じであるが、窒素の列が様々な向きを向いていると推測される。

<引用文献>

- 1) K. Hayashi et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 093201 (2012).
- 2) K. Ohoyama, K. Hayashi, *Phys. Status Solidi b* **255**, 1800143 (2018)
- 3) A. Uesaka, K. Hayashi et al. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 045502 (2009).
- 4) D. Oka, Y. Hirose, F. Matsui, H. Kamisaka, T. Oguchi, N. Maejima, H. Nishikawa, T. Muro, K. Hayashi, T. Hasegawa, *ACS Nano* **11**, 3860 (2017).
- 5) Y. Yamamoto, K. Kimura, A. K. R. Ang, T. Matsushita, K. Hayashi, *Phys. Status Solidi b* **255**, 1800141 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamamoto Yuta, Kimura Koji, Ang Artoni K. R., Matsushita Tomohiro, Hayashi Kouichi	4. 巻 255
2. 論文標題 Local Structure Measurement Around Light Elements by Using Inverse Photoelectron Holography	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 1800141 ~ 1800141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.201800141	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ang Artoni Kevin R., Matsushita Tomohiro, Hashimoto Yusuke, Happo Naohisa, Yamamoto Yuta, Mizuguchi Masaki, Sato-Tomita Ayana, Shibayama Naoya, Sasaki Yuji C., Kimura Koji, Taguchi Munetaka, Daimon Hiroshi, Hayashi Kouichi	4. 巻 255
2. 論文標題 Direct Imaging of Valence-Sensitive X-Ray Fluorescence Holograms of Fe304	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 1800100 ~ 1800100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.201800100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Daichi Oka, Yasushi Hirose, Fumihiko Matsui, Hideyuki Kamisaka, Tamio Oguchi, Naoyuki Maejima, Hiroaki Nishikawa, Takayuki Muro, Kouichi Hayashi, and Tetsuya Hasegawa	4. 巻 11
2. 論文標題 Strain engineering for anion arrangement in perovskite oxynitride	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS NANO	6. 最初と最後の頁 3860-3866
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.7b00144	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 3件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 林 好一、村松廣亮、木村耕治、J. R. Stellhorn、細川伸也、小原真司、山本勝広、加藤健太、早川知克
2. 発表標題 X線異常散乱法を用いたAg20 - TeO2ガラスの局所構造解析
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会 福岡国際会議場
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 好一
2. 発表標題 蛍光X線ホログラフィーによる電子材料ドーパントの構造評価
3. 学会等名 第37回電子材料シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kouichi Hayashi
2. 発表標題 3D Visualizations of Local Structures around Specific Elements with Atomic Resolution Holography
3. 学会等名 NITech International Symposium, Advanced Functional Materials and Application -Global research network between NITech and FAU- (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 林 好一
2. 発表標題 蛍光X線ホログラフィーの最近の応用と原子層観測への可能性
3. 学会等名 物性研究所短期研究会 「原子層上の活性サイトで発現する局所機能物性」 (招待講演)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 桜井 健次	4. 発行年 2018年
2. 出版社 講談社	5. 総ページ数 384
3. 書名 新版 X線反射率法入門	

〔産業財産権〕

〔その他〕

構造物性科学研究室
<http://structure.web.nitech.ac.jp/>
構造物性科学研究室
<http://structure.web.nitech.ac.jp/research.html>

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
研究分担者	木村 耕治 (Kimura Koji) (20772875)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教 (13903)	
研究分担者	廣瀬 靖 (Yasushi Hirose) (50399557)	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・准教授 (12601)	