

令和 2 年 5 月 12 日現在

機関番号：83906

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14119

研究課題名(和文) 走査型透過型電子顕微鏡法による超微小変位計測を用いた構造解析手法の開発

研究課題名(英文) Development of a structural analysis method based on precise lattice distortion measurements using scanning transmission electron microscopy

研究代表者

小林 俊介 (Shunsuke, Kobayashi)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・上級研究員

研究者番号：60714623

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：走査型透過型電子顕微鏡(STEM)法は微小な格子変形が直視できるようになり、材料の原子レベルでの構造解析において有効な手法である。多くの機能性材料において物性発現サイズがナノスケールとなりピコメートルオーダーによる原子位置の計測が必要不可欠な技術となりつつある。本研究では、この実空間での材料解析においてSTEM法を用いたピコメートルスケールの微小原子変位計測手法を構築した。そして、その応用として画像解析によって初めて認識可能な10 pm以下陽イオン変位を解析することでチタン酸バリウム薄膜中に特異なドメイン構造を形成していることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本手法は強誘電体材料だけではなく様々な材料解析へ応用可能である。今回実施した10 pm以下の格子変形は画像解析を実施して初めて認識が可能となる。このことは、これまで観察像中に僅かな格子変形が存在していたとしても、その構造を見落としきいた可能性を示唆している。言い換えれば、今後、ピコメートルオーダーの変位計測分野を発展させることで、材料本来が有する構造と特性の相関性についての理解を大きく進展させることができると思われる。

研究成果の概要(英文)：Scanning transmission electron microscopy (STEM) is a useful technique for analyzing materials at the atomic level. Analyzing changes in atomic positions near surface, heterointerfaces, and other crystalline defects with picometer-level precision are crucial to understand the relationships between structures and properties to be probed in unprecedented detail. In this study, we demonstrated the developments of a picometer-level structural analysis using STEM. A picometer-scale analysis of the Ti ion displacements, using this advanced STEM technique, is used to characterize the complex multiphase nanodomains in a strained BaTiO₃ film.

研究分野：電子顕微鏡

キーワード：走査型透過型電子顕微鏡 計測技術 画像解析 チタン酸バリウム 原子変位 格子変位 強誘電体 解析・評価

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

走査型透過電子顕微鏡（scanning transmission electron microscopy: STEM）法は、近年の収差補正レンズの進展による飛躍的な分解能の向上と装置の安定性・操作性の改善にともない、原子分解能レベルでの構造解析において主力的な手法になってきた。この STEM 法の観察手法の一つである高角度散乱暗視野（high angle annular dark-field: HAADF）法では、高角度側へ散乱された電子を用いることで、観察される輝点が原子位置に対応し、また、その輝点強度が原子番号に依存することから像解釈が容易となる。

半導体デバイス等のエレクトロニクス分野、触媒や蓄電池材料等のエネルギー分野を始めとする多くの現代社会の産業発展を支えてきた機能性材料においてナノスケールでの材料設計・制御が重要な課題となってきた。物性発現サイズがナノスケールとなると、表面、ヘテロ界面や格子欠陥等近傍の僅かな原子配列の変化が特性に直接影響する。この僅かな構造変化と材料特性の関係を理解するためには、さらに一桁小さいピコメートル（picometer: pm）オーダーによる計測が必要不可欠な技術となる。一方で、微小な陽イオン変位の計測は従来の STEM 法では困難であった。これは、スキャンを用いた画像取得には一定の時間が必要であり、その画像取得中に生じるイメージドリフトによる像の歪が一つの大きな問題となるためである。スキャンを用いた画像取得におけるイメージドリフトを克服する手法として、高速スキャンによりイメージドリフトを低減させ、また、数十枚の像を取得し画像強度を重ね合わせることで SNR（signal to noise ratio）を向上させるという方法が提案されている。この手法によりスキャン像からでも精度よく陽イオンの変位を計測が可能であることが示され、STEM 法による原子位置計測の一つの重要な手法となった。そして、現在、STEM 法を用いた原子位置変位計測に関して数多くの研究が報告されてきており、一般的な手法として普及しつつあると言える。

ここで、多くの原子位置計測に関する研究では、取得画像の中からその変化を目視で確認できる数 10 pm 以上の変位を対象とした解析が主流であり、10 pm 以下の原子変位の解析についての報告は未だ多くはない。その理由として、数 pm 程度の陽イオンの変化は目視で認識することが難しく、画像解析をして初めて変化を確認することができる。このことは、これまで観察像中に僅かな原子変位の情報が存在していたとしても、人の目では判断することができず、その材料本来が有する構造を見落としきた可能性を示唆している。言い換えれば、ピコメートルオーダーの原子位置計測分野を一般化させることで、材料本来が有する構造と特性の相関性についての理解を大きく進展させることができる研究課題であると言える。

2. 研究の目的

ナノメートルオーダーの格子変形における解析において STEM 法は極めて有効な手法となった。今後、より詳細な格子変形解析にも STEM 法を適用していくためには、ピコメートルオーダーの解析手法の一般化が重要であると言える。本研究では STEM 法による超微小変位計測システムをさらに発展させ、材料物性へ直接影響するピコメートルオーダーの格子変形を高速に解析する技術を構築し、材料構造解析へ応用することを目的とする。

3. 研究の方法

STEM 法では電子プローブを走査させ、散乱された電子を検出することにより結像を行う。その為、プローブを走査する際、イメージドリフト（試料ドリフトや磁界レンズを用いることによる収差やフォーカスドリフト）やスキャンノイズが生じ、位置精度を著しく低下させる。この問題を克服するため、高速スキャンにより取得した数十枚の積算像を用いる。これにより、イメージドリフト、スキャンノイズを低減させた高 SN 画像取得でき、僅かな変位情報を正確に含ん

だ画像の解析が可能となる。次に取得した HAADF STEM 像の各輝点の中心位置を 2 次元 Gaussian fitting によりサブピクセル精度で算出し座標データ化する。得られた各輝点座標を基に、原子変位解析を自動的に数値データとして算出させ原子変位ベクトルマップ等の解析を実施する。

4. 研究成果

一枚の画像を 1~2 秒で数 10 枚取得し、その後、各画像のイメージドリフト補正を行い、各ドリフト補正後の画像強度を積算することにより、イメージドリフトの小さく SNR の高い画像の取得が可能となる。この手法を用いて、収差補正装置を搭載した JEM-2100F (日本電子社製、加速電圧 200 kV) によりペロブスカイト酸化物 SrTiO₃ から取得した画像を用いて精度検証を行った。図 1 (a) に SrTiO₃ から積算 STEM 法により取得した HAADF STEM 像を示す。まず、SrTiO₃ から取得した HAADF STEM 像の各輝点の中心位置を 2 次元 Gaussian fitting によりサブピクセル精度で算出し座標データ化する。得られた各輝点座標から Ti 変位量 d_{Ti} および変位角度 θ_{Ti} を算出しベクトル表記を行った結果を図 1 (b) に示す。SrTiO₃ は理想的な立方晶

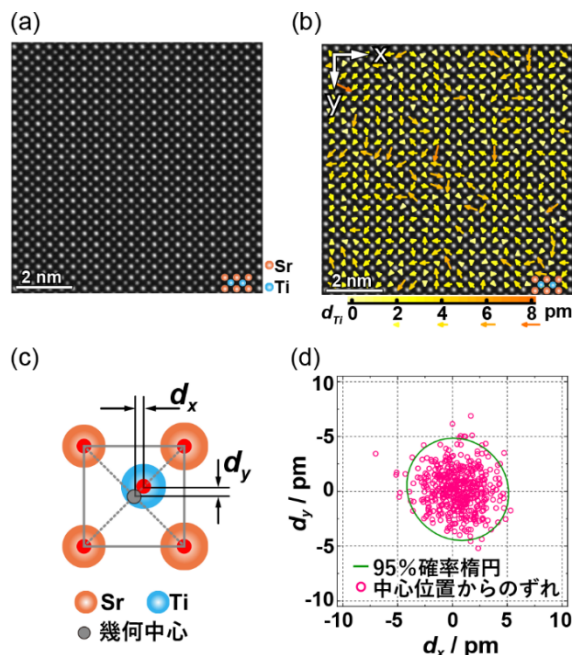


図 1 (a) SrTiO₃ を [010] 方向から取得した HAADF STEM 像 (積算像)。 (b) Ti イオンの幾何中心からのずれ d_x と d_y の模式図。 (c) Ti イオン変位ベクトルマップ。 (d) 幾何中心からの Ti イオンのずれ d_x と d_y の散布図。

系ペロブスカイト酸化物 (空間群 Pm-3m) であり Ti イオン位置は幾何中心と一致する。すなわち、図 1 (c) に示す Ti イオンの幾何中心からのずれ d_x 、 d_y を算出することにより、本計測手法の精度を示す誤差を算出した。図 1 (b) のベクトルマップから各 Ti イオンの幾何中心位置からのずれを算出し x 軸を d_x 、 y 軸を d_y とした散布図を図 1 (d) に示す。この中心位置からのずれ量を定量的に評価するため、ピアソン (Pearson) の積率相関係数を求め 95% 確立楕円を求めた。その結果 x 方向と y 方向に相関関係はなく、Ti イオンの中心位置からのずれはランダムであることが確認できる。実際に算出されるピアソンの積率相関係数は -0.084 であり、ほぼ相関性がないゼロに近い値となる。このことは、積算 STEM 像には Ti イオンの幾何中心からのずれに特定の異方性はなく、 x と y 方向の標準偏差 σ_x と σ_y を見積もることで測定誤差を算出できることを意味する。 σ_x と σ_y は各々 1.9 pm と 1.9 pm であり、本手法の実験誤差を σ とすると、 ± 2 pm 以下となり、10 pm 程度の陽イオン変位の計測には十分に可能な精度であると言える。

次に手法を BaTiO₃ 薄膜のドメイン構造解析に適用した成果を示す。B サイト変位型強誘電体である BaTiO₃ は 403 K (立方晶 ↔ 正方晶)、278 K (正方晶 ↔ 斜方晶)、183 K (斜方晶 ↔ 菱面体晶) において逐次相転移し、各相における Ti イオンの中心位置からの変位量は 10 pm 以下である。そして、基板との格子不整合性による歪の効果によりエピタキシャル BaTiO₃ 薄膜では相転移温度が変化することが知られている。しかしながら、歪によりドメイン構造も変化することが予測されているが、明瞭な観察報告は未だない。

BaTiO₃ 薄膜はパルスレーザー堆積法により作製し、成膜基板には (110) GdScO₃、下部電極には SrRuO₃ を用いた(図 2(a))。BaTiO₃ 薄膜より格子定数の小さな GdScO₃ 基板に成長させることで、結晶に圧縮歪が加えられ、単結晶 ($Pr \approx 28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) と比較して大きな自発分極値を示す(図 2 (b))。GdScO₃ 基板を [-110]_o 方向から観察した BaTiO₃ 薄膜の全体像と各界面近傍の HAADF STEM 像を図 3 (c)、(d) に示す。これらの観察像から不純物相は存在せず、SrRuO₃/GdScO₃ および BaTiO₃/SrRuO₃ 界面が原子レベルで平坦であり、ミスフィット転位等のないコヒーレントなエピタキシャル薄膜であることが確認できる。また、これらの観察像からは過去の報告と同様に明瞭なドメイン構造を確認することはできない。

ここで、空間群 Pbnm の斜方晶系単位格子と擬斜方晶系とした場合、(110) GdScO₃ 基板の格子定数は、 $a^{po} = c/2 = 0.3967 \text{ nm}$ 、 $b^{po} = \sqrt{a^2 + b^2}/2 = 0.3974 \text{ nm}$ 、 $c^{po} = ab/\sqrt{a^2 + b^2} = 0.3969 \text{ nm}$ となる(図 3 (a))。すなわち、(110) GdScO₃ 基板上にコヒーレントに成長させた BaTiO₃ 薄膜は、図 3 (b) に示す通り面内において異方的な格子不整合性 ($a \neq b$) が生じ、斜方晶系に類似した結晶構造となる。GdScO₃ 基板の面内格子定数 a^{po} および b^{po} と比較すると、BaTiO₃ (正方晶相: $a = 0.3991 \text{ nm}$ 、 $c = 0.4035 \text{ nm}$) の [100]_{po} および [010]_{po} 方向の格子不整合は各々 -0.6%、-0.4% となり異方的な圧縮歪となる。

図 4 (a)、(b) に Ti 変位量 d_{Ti} と変位角度 θ_{Ti} の関係と図 4 (c) の BaTiO₃ 薄膜から取得した積算 HAADF STEM 像の解析結果である 3 種類の各相の HAADF STEM 像を示す。ここで、BaTiO₃ 薄膜の a 、 b 軸の格子定数がバルク BaTiO₃ とは厳密には異なるため、薄膜中に形成される各相を COE (constrained orthorhombic-equivalent) 相、CTE (constrained tetragonal-equivalent) I 相と CTE II 相の名称にて記述する。COE 相はバルク BaTiO₃ の斜方晶相に対応した相となり、分極は斜め方向となる。CTE I 相と CTE II 相は共にバルク BaTiO₃ の立方晶相に対応し、各分極方向は c 軸方向 (CTE I 相) と面内の a 、 b 軸方向 (CTE II 相) となる。ここで、図 4 (b) CTE II 相の HAADF STEM 像は紙面に対して直交方向への変位のために、Ti イオンの変位はほぼ中心の位置になる。各画像の幾何中心位置からの Ti イオン変位の大きさは、 $11 \pm 2 \text{ pm}$ (COE 相)、 $9 \pm 2 \text{ pm}$ (CTE I 相) および $1 \pm 2 \text{ pm}$ (CTE II 相) であり、この拡大した画像でも 10 pm 程度の原子位置の変化を直感的に認識することが難しいことが分かる。

図 4 (d) に図 4 (c) の HAADF STEM 像を解析した結果である Ti イオン変位ベクトルマップ

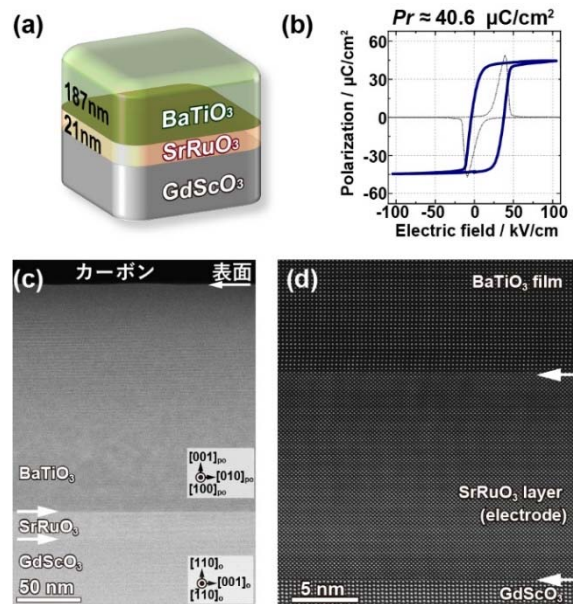


図 2 (a) BaTiO₃ 薄膜の模式図 (b) BaTiO₃ 薄膜の P-E ヒステリシス測定結果。BaTiO₃ 薄膜の (c) 全体像と (d) 界面近傍の HAADF STEM 像。図中の矢印は各界面を示す。

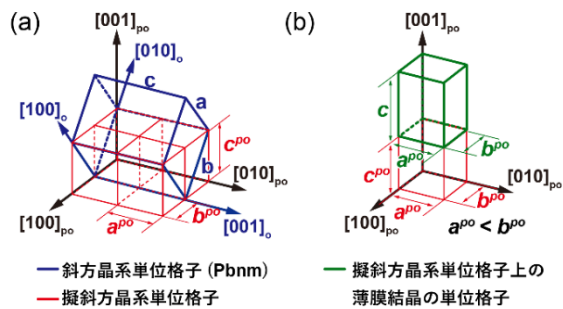


図 3 (a) ペロブスカイト酸化物斜方晶系単位格子と擬斜方晶系単位格子の関係。添え字 o および po は、それぞれ斜方晶および擬斜方晶を示す。(b) 擬斜方晶系単位格子と薄膜結晶の単位格子の関係。

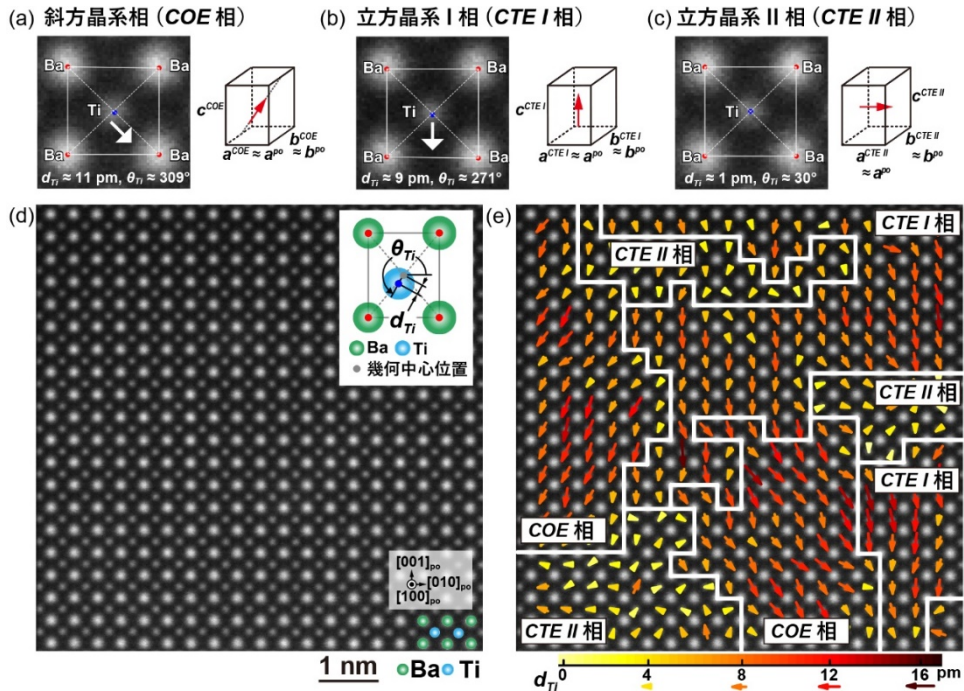


図4 (a) *COE*相、*CTE I*相と*CTE II*相のHAADF STEM像と代表的な分極軸の模式図。分極方向はTiイオン変位方向と反対となる。(c) 積算HAADF STEM像と(d) HAADF STEM像にTiイオン変位ベクトルマップを重ねて表示した結果。下部にベクトルマップの変位量を示したカラースケールを示す。BaTiO₃の幾何中心位置からのTiイオン変位量 d_{Ti} と角度 θ_{Ti} の模式図を図(d)の右上に示す。

を示す。BaTiO₃膜中の*COE*相、*CTE I*相および*CTE II*相の各相がナノスケールで分布したマルチフェーズナノドメイン構造を形成している。この画像中(図4(d))の*COE*相および*CTE I*相のTiイオン変位量の平均値は各々 8 ± 3 pmおよび 8 ± 3 pmである。BaTiO₃薄膜中の*COE*相はバルクBaTiO₃の低温領域(278 K以下)の分極軸が斜め方向となる斜方晶相に対応している。BaTiO₃薄膜の結晶構造はGdScO₃基板の異方的な格子不整合により、強制的に面内の格子定数が $a \neq b$ となり、斜方晶系に類似した結晶構造となる。その為、室温において安定な立方晶相と異方的な格子不整合により形成される斜方晶相が複雑に存在しマルチフェーズナノドメイン構造を形成したものと推察できる。

本研究ではSTEM法を用いたピコメートルオーダーの陽イオン変位の解析技術の構築とその応用成果として強誘電体BaTiO₃薄膜のマルチフェーズナノドメイン構造に関する解析成果を得た。本手法は強誘電体材料だけではなく、電池、触媒や半導体分野等の様々な材料解析へ応用可能である。ここで、原子変位に関して数十pm以上の原子位置の変化は取得した画像から容易に視認可能である。一方で、10 pm以下の変化は画像解析を実施して初めて認識が可能となる。このことは、これまで観察像中に僅かな原子変位の情報が存在していたとしても、人の目では判断することができず、その材料本来が有する構造を見落としきた可能性を示唆している。言い換えれば、今後、ピコメートルオーダーの原子位置計測分野を発展させることで、材料本来が有する構造と特性の相関性についての理解を大きく進展させることができる。また、原子位置計測の精度向上、すなわち、ピコメートルオーダーからフェムトメートルオーダーへの精度も今後の重要な課題として挙げることができる。将来的に、これらの課題を解決、すなわち、3次元STEM法とフェムトメートルオーダーでの変位計測を組み合わせることで、従来のSTEM法では解析ができない酸化物中のドーパント近傍の原子変位解析等の幅広い分野への応用が可能となり、STEM法を用いた材料構造解析分野において新たな展開となると期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kobayashi Shunsuke	4. 巻 68
2. 論文標題 KA-2 Structural Analysis Based on Measurements of Slight Cation Displacements from High Resolution STEM Images	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 i32 ~ i32
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/jmicro/dfz044	査読の有無 無
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 -
1. 著者名 Kobayashi Shunsuke, Ikuhara Yuichi, Mizoguchi Teruyasu	4. 巻 98
2. 論文標題 Lattice expansion and local lattice distortion in Nb- and La-doped SrTiO ₃ single crystals investigated by x-ray diffraction and first-principles calculations	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 134114
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.98.134114	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 -
1. 著者名 小林俊介, 山本剛久, 幾原雄一	4. 巻 54
2. 論文標題 走査型透過電子顕微鏡法による陽イオン微小変位計測用いた構造解析	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 顕微鏡	6. 最初と最後の頁 19-23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -
1. 著者名 Kobayashi Shunsuke, Inoue Kazutoshi, Kato Takeharu, Ikuhara Yuichi, Yamamoto Takahisa	4. 巻 123
2. 論文標題 Multiphase nanodomains in a strained BaTiO ₃ film on a GdScO ₃ substrate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 064102 ~ 064102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5012545	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

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 小林俊介
2. 発表標題 高分解能STEM像を用いた陽イオン微小変位計測による構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第62回シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林俊介
2. 発表標題 Li イオン二次電池の Li 濃度分布可視化技術の開発
3. 学会等名 第 19 回 五セラミックス研究機関(東工大-名工大-JFCC-AIST-NIMS)合同講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shunsuke Kobayash, Kazutoshi Inoue, Takeharu Kato, Yuichi Ikuhara and Takahisa Yamamoto
2. 発表標題 Formation of Nanodomains in a BaTiO ₃ Film Induced by Anisotropic Strain from an Orthorhombic GdScO ₃ Substrate
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林俊介, 井上和俊, 加藤丈晴, 幾原雄一, 山本剛久
2. 発表標題 BaTiO ₃ 薄膜のマルチフェーズナノドメイン構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第74回学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林俊介, 桑原彰秀, クレイグ フィッシャー, 右京良雄, 幾原雄一
2. 発表標題 高分解能STEM像解析によるオリビン正極のLi濃度分布可視化
3. 学会等名 第79回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林俊介, 桑原彰秀, クレイグ フィッシャー, 右京良雄, 幾原雄一
2. 発表標題 原子分解能スケールによるオリビン正極材料二相界面での構造解析
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林俊介, 右京良雄, 幾原雄一
2. 発表標題 走査型透過電子顕微鏡法を用いた微小変位計測による結晶界面の構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林俊介
2. 発表標題 走査型透過電子顕微鏡を用いたリチウムイオン二次電池正極単結晶の研究
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第75回学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林俊介, 桑原彰秀, クレイグ フィッシャー, 右京良雄, 幾原雄一
2. 発表標題 走査型透過電子顕微鏡を用いたLiイオン二次電池LiFePO4正極の構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第75回学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shunsuke Kobayashi, Akihide Kuwabara, Craig A.J. Fisher, Yoshio Ukyo and Yuichi Ikuhara
2. 発表標題 Characterization of the Intermediate Phase in Li Ion Battery Cathode Material LiFePO4 by Scanning Transmission Electron Microscopy
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC6) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shunsuke Kobayashi, Kazutoshi Inoue, Takeharu Kato, Yuichi Ikuhara and Takahisa Yamamoto
2. 発表標題 Nanodomain Structures in a Strained BaTiO3 Film Detected Using Picoscale Cation Displacement Measurements
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC6) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林俊介, 井上和俊, 加藤丈晴, 幾原雄一, 山本剛久
2. 発表標題 BaTiO3薄膜の界面近傍におけるドメイン構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第73回記念学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kobayashi Shunsuke
2. 発表標題 Characterization of Strain Effects in Functional Oxides and Battery Materials by Scanning Transmission Electron Microscopy
3. 学会等名 2017 Joint Workshop on Advanced Ceramic Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----