

令和 3 年 5 月 13 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01823

研究課題名(和文) 高時間分解能STEM法に基づく複合点欠陥構造解析

研究課題名(英文) Complex point defect analysis by high temporal resolution STEM

研究代表者

石川 亮 (Ishikawa, Ryo)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任准教授

研究者番号：20734156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、従来よりも1桁以上高い時間分解能を有する走査透過型電子顕微鏡法の開発を行った。走査コイルに關する総インダクタンスを従来の200分の1以下に抑制することで、1ピクセル当たり83ナノ秒での走査が可能となり、1秒間に25フレーム(512×512ピクセル)の原子分解能像取得が実現した。原子分解能を保持しつつ時間分解能を大幅に改善することにより、固体内部や表面に存在する欠陥構造の動的観察が可能となった。従来の原子分解能観察では、静的な観察に留まっていたが、本研究開発により材料やデバイスの実環境下での観察への応用が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

走査透過型電子顕微鏡は高い空間分解能を有することから、材料中に形成される点欠陥などの原子構造解析において重要な役割を果たしてきた。しかし、材料機能の本質的な理解には、材料やデバイスの実環境下における挙動を原子レベルで明らかにすることが要求される。本研究では、従来の原子分解能を保持しつつ時間分解能を改善することにより、原子レベルでのダイナミクスが観察可能な顕微鏡法の開発を行った。本顕微鏡法は、高温、ガス雰囲気、液中などの様々な環境下における動的観察の実現に向けて必要不可欠な手法であり、今後の材料開発での幅広い応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We have successfully developed a new high temporal-resolution scanning transmission electron microscopy (STEM). The developed scan coils have 200 times smaller inductances than that in the previous generation, and we can acquire 25 frames of atomic-resolution STEM images as per second (512×512 pixels), where the acquisition time is 83 nano seconds per pixel. Utilizing such high temporal-resolution, it becomes possible to directly observe dynamics of point defects within solids or on the surface. The present study could open the way to perform dynamic STEM observations at atomic-scale.

研究分野：材料科学

キーワード：高速電子顕微鏡法 拡散 複合点欠陥

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

バンドギャップの広い窒化物や酸化物の物性は、固体中あるいは表面に形成される点欠陥の構造に強く依存する。したがって、材料における各種特性の理解には、原子レベルの欠陥である点欠陥構造を明らかにする必要がある。収差補正レンズの発展に伴い、電子顕微鏡の空間分解能は 0.1 nm 以下まで飛躍的に改善された。これに伴い、物性発現の起源となる点欠陥の構造解析が電子顕微鏡により直接可能となった。しかし、従来の実験は静的な観察に留まっており、実際に機能を発現している環境下での動的な観察は困難であった。したがって、空間分解能を保持しつつ高い時間分解能を有する新たな顕微鏡法の開発が必要である。また、原子レベルでのダイナミクスを追跡することで、静的な観察では不明であった複合点欠陥などの構造も合わせて解析できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、原子分解能を有する走査透過型電子顕微鏡 (STEM) に新たな機能として、空間分解能と時間分解能を両立した顕微鏡法の開発を行うことを目的とする。具体的には、収束電子プローブを走査するコイルの最適化、シンチレータ型検出器の高速化を行う。また、開発した高速電子顕微鏡法を用い、材料中あるいは材料表面に形成された欠陥構造の動的観察を行う。

3. 研究の方法

任意の計測系において、時間分解能と空間分解能はトレードオフの関係にある。したがって、時間分解能の改善には、空間分解能を犠牲にする必要がある。STEM では収束した電子プローブを走査して原子像を取得するが、高速化に伴い各ピクセルにおける電子プローブの滞在時間が短縮される。したがって、結像に関与できる電子線量 (電子ドーズ) が減少し、得られる像の信号ノイズ比が極端に低下し、高い空間分解能での観察が困難となる。実機の開発に先立ち、ピクセルの物理的な大きさや電子ドーズの適切な目標値を設定する必要がある。本課題では、像計算などの理論計算に基づいた設計を行う。

上述のように、高い時間分解能により得られる実験像の信号ノイズ比は極めて低い。したがって、得られる実験像のノイズを低減するためのフィルター開発が必須となる。原子分解能像に対するノイズフィルターとしては、フーリエ変換を利用した空間フィルターが広く利用されてきた。しかし、時間発展の原子像群が得られるため、時間方向の情報を利用したノイズ除去法の開発も行う。

4. 研究成果

原子像の取得には数秒から数十秒程度の時間 (0.1 - 1 fps: frame per second) を要するが、本課題では、10 - 50 fps を目標値として検討した。取得時間は走査範囲に依存するため、512×512 ピクセルに固定した。シンチレータは電子検出系で最も早く動作するが、ライフタイムの上限は 30 - 50 ns (ナノ秒) である。そこで、ピクセル滞在時間としては、50 - 100 ns/pix を目標値とした (従来は 1,000 ns 程度)。また、電子線の走査には磁気コイルを用いるため、走査位置を原子レベルで正確に制御するには、ライン走査ごとにフライバックタイムの調整が必要となる。従来は 500 μ s 程度であったが、本課題では 20 - 50 μ s を目標値とした。これらの目標値に基づき、時間分解能を算出したところ、20 - 30 fps が実現可能であることが明らかとなった。さらに、計算像に量子ノイズを導入し得られる信号強度を評価したところ、100 - 200 pA の電流量を用いれば、原子分解能が達成可能であることが明らかとなった (通常より 1 桁高い電流値)。以上の考察に基づき走査コイルを実装した結果、ピクセル滞在時間: 83 ns/pix, フライバックタイム: 35 μ s となり、25 fps での原子分解能像取得が実現した。これは、時間分解能に換算すると 40 ms (ミリ秒) である。従来一般的な条件と比較すると、時間分解能は 2 桁改善されたことになる。

原子レベルでの動的観察には、代表的な不均一触媒であるチタン酸化物に担持した白金ナノ粒子を用いた。80 秒間の観察を行い、2,000 フレームの原子像を取得した。図 1 に示すように、白金ナノ粒子のエッジ部分では、電子線照射により白金原子が拡散する様子が観察された。白金単原子はランダムではなく、特定の原子サイトに滞在しながら周辺領域へ拡散していく様子が観察された。また、左上図は生データであるが、多くの量子ノイズが観察された。そこで、時間方向へのフィルターとして Kalman filter によるノイズ除去を試みた (すべての拡大図)。その結果、致命的なアーティファクトを生成することなく高いノイズ除去力を示し、原子分解能像のフィルタとして有効であることが明らかとなった。

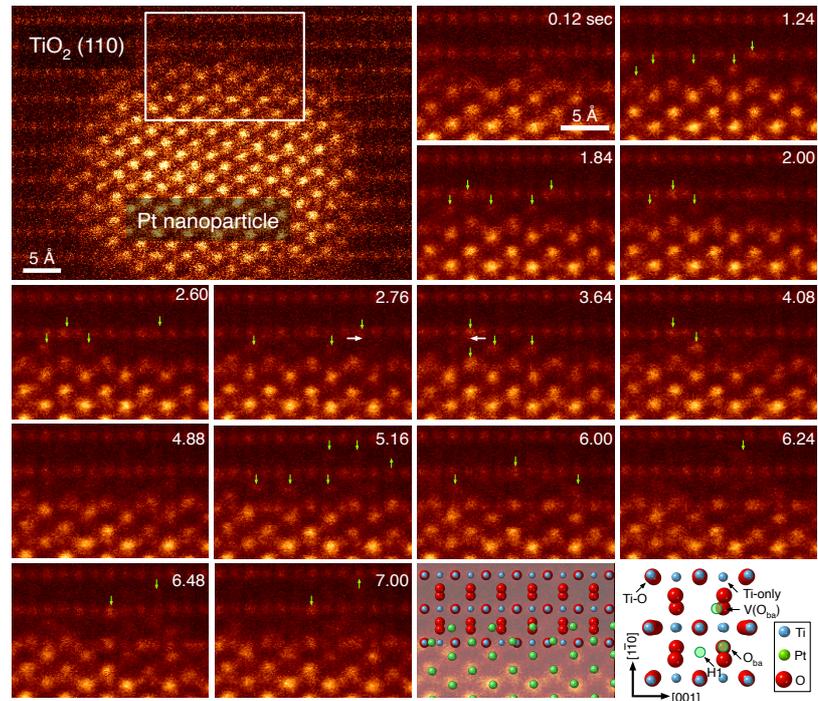


図1. 環状暗視野法による TiO₂(110) 基板に担持された白金ナノ粒子の動的観察. 時間分解能は 40 ミリ秒. 矢印で示す位置の白金原子は電子線により拡散する様子が観察された. 構造モデルおよび原子サイトを右下に示す.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 5件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 H.G. Brown R. Ishikawa G. Sanchez-Santolino N. Shibata Y. Ikuhara L.J. Allen S.D. Findlay	4. 巻 197
2. 論文標題 Large angle illumination enabling accurate structure reconstruction from thick samples in scanning transmission electron microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 112-121
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ultramic.2018.12.010	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 S. Ishihara E. Tochigi R. Ishikawa N. Shibata Y. Ikuhara	4. 巻 197
2. 論文標題 Coexistence of two different atomic structures in the 13 pyramidal twin boundary in γ -Al ₂ O ₃	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Philosophical Magazine Letters	6. 最初と最後の頁 435-443
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/09500839.2019.1698780	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 R. Ishikawa Y. Jimbo M. Terao M. Nishikawa Y. Ueno S. Morishita M. Mukai N. Shibata Y. Ikuhara	4. 巻 -
2. 論文標題 High spatiotemporal-resolution imaging in the scanning transmission electron microscope	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/jmicro/dfaa017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 R. Ishikawa N. Shibata T. Taniguchi Y. Ikuhara	4. 巻 13
2. 論文標題 Three-Dimensional Imaging of a Single Dopant in a Crystal	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 34064
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevApplied.13.034064	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 石川亮 柴田直哉 堂免一成 幾原雄一	4. 巻 62
2. 論文標題 光触媒材料の表面原子構造解析	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 2-8
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 P. Gao S. Yang R. Ishikawa N. Li B. Feng A. Kumamoto N. Shibata P. Yu Y. Ikuhara	4. 巻 120
2. 論文標題 Atomic-Scale Measurement of Flexoelectric Polarization at SrTiO ₃ Dislocations	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 267601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.120.267601	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 R. Ishikawa S. D. Findlay T. Seki G. Sánchez-Santolino Y. Kohno Y. Ikuhara N. Shibata	4. 巻 9
2. 論文標題 Direct electric field imaging of graphene defects	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3878
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-06387-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Szot C. Rodenbucher G. Bihlmayer W. Speier R. Ishikawa N. Shibata Y. Ikuhara	4. 巻 8
2. 論文標題 Influence of Dislocations in Transition Metal Oxides on Selected Physical and Chemical Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 1-77
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst8060241	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Z. Wang Y. Inoue T. Hisatomi R. Ishikawa Q. Wang T. Takata S. Chen N. Shibata Y. Ikuhara K. Domen	4. 巻 1
2. 論文標題 Overall water splitting by Ta ₃ N ₅ nanorod single crystals grown on the edges of KTaO ₃ particles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Catalysis	6. 最初と最後の頁 756-763
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-018-0134-1	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 B. Feng R. Ishikawa A. Kumamoto N. Shibata Y. Ikuhara	4. 巻 19
2. 論文標題 Atomic Scale Origin of Enhanced Ionic Conductivity at Crystal Defects YES	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 2162-2168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.9b00506	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 H. G. Brown R. Ishikawa G. Sanchez-Santolino N. Shibata Y. Ikuhara L. J. Allen S. D. Findlay	4. 巻 197
2. 論文標題 Large angle illumination enabling accurate structure reconstruction from thick samples in scanning transmission electron microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 112-121
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2018.12.010	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30件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 19件)

1. 発表者名 上野 裕次郎 石川 亮 川原 一晃 柴田 直哉 幾原 雄一
2. 発表標題 TiO ₂ (110)表面に担持した白金ナノ粒子の原子構造解析
3. 学会等名 日本金属学会165回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 仲山 啓 石川 亮 小林 俊介 柴田 直哉 幾原 雄一
2. 発表標題 Li過剰系Li ₂ MnO ₃ におけるLi脱離界面の局所構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 仲山 啓 石川 亮 桑原 彰秀 小林 俊介 本橋 輝樹 柴田 直哉 幾原 雄一
2. 発表標題 酸素発生反応触媒Ca ₂ FeCoO ₅ におけるFe/Coの分布
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐々野 駿 石川 亮 太田 裕道 柴田 直哉 幾原 雄一
2. 発表標題 (Li La)TiO ₃ 対応粒界における原子構造とイオン伝導特性
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川 亮
2. 発表標題 原子分解能電子顕微鏡によるセラミックス材料の構造解析
3. 学会等名 2019年度エンジニアリングセラミックス若手セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川 亮 谷口 尚 柴田 直哉 幾原 雄一
2. 発表標題 大収束角深さセクションング法による点欠陥構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 窪田 陸人 石川 亮 川原 一晃 柴田 直哉 幾原 雄一
2. 発表標題 SrTiO ₃ (001)表面上の白金ナノ粒子の三次元原子構造解析
3. 学会等名 日本金属学会165回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 二塚 俊洋 石川 亮 柴田 直哉 幾原 雄一
2. 発表標題 -Al ₂ O ₃ における2族不純物点欠陥の第一原理計算
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2020年 年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川原 一晃 石川 亮 柴田 直哉 幾原 雄一
2. 発表標題 フルオロアンチモン(III)酸カリウムのフッ化物イオン伝導
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2020年 年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 R. Ishikawa
2. 発表標題 Complex Point Defect Structure Analysis by Atomic-Resolution STEM
3. 学会等名 PRICM10 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Ishikawa S. Sasano K. Kawahara K. Teiichi H.I. Yumi N. Shibata Y. Ikuhara
2. 発表標題 Global and Local Li-ion Conductivity in (La Li)TiO ₃ electrolyte
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 R. Ishikawa N. Shibata T. Taniguchi Y. Ikuhara
2. 発表標題 Complex atomic structure and three-dimensional single dopant distribution in Ce-doped cubic boron nitride
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Kawahara R. Ishikawa T. Higashi K. Nakayama T. Kimura Y. Ikuhara N. Shibata Y. Ikuhara
2. 発表標題 Atomic structure and Li-ion conductivity of (La Li)NbO ₃ electrolyte
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 K. Kawahara R. Ishikawa T. Higashi K. Nakayama T. Kimura Y. Ikuhara N. Shibata Y. Ikuhara
2. 発表標題 Li-ion conductivity of lithium lanthanum niobate polycrystals
3. 学会等名 22nd International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nakayama R. Ishikawa S. Kobayashi N. Shibata Y. Ikuhara
2. 発表標題 Atomic-Resolution STEM Imaging for Beam-Sensitive Li-Ion Battery Materials
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nakayama R. Ishikawa S. Kobayashi N. Shibata Y. Ikuhara
2. 発表標題 STEM observation of the interfacial structure between delithiated and pristine in Li_2MnO_3
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 M. Saito D. Yin C. Chen K. Inoue Y. Ikuhara
2. 発表標題 1D Ordered Atomic Structure in MgO Grain Boundary
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Saito D. Yin C. Chen K. Inoue Y. Ikuhara
2. 発表標題 1D Ordered Atomic Structure in MgO Grain Boundary
3. 学会等名 Intergranular and Interphase Boundaries in Materials 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Sasano R. Ishikawa H. Ohta N. Shibata Y. Ikuhara
2. 発表標題 Atomic scale origin of Li-ion resistivity at $(\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-\text{x}})\text{TiO}_3$ grain boundary
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 S. Sasano R. Ishikawa H. Ohta N. Shibata Y. Ikuhara
2. 発表標題 Atomic Structure Chemistry and Li-ion Conductivity at Tilt Grain Boundaries of $(\text{Li La})\text{TiO}_3$
3. 学会等名 22nd International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Sasano R. Ishikawa H. Ohta N. Shibata Y. Ikuhara
2. 発表標題 Atomistic Structures and Li-ion Conductivities at High-angle Tilt Grain Boundaries in $(\text{Li La})\text{TiO}_3$
3. 学会等名 Advanced Microscopy and Theoretical Calculations 6 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 J. Wei T. Ogawa T. Yokoi B. Feng R. Ishikawa M. Katsuyuki N. Shibata Y. Ikuhara
2. 発表標題 Structural-dependent electronic band structures at oxide grain boundaries
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 U. Yujiro I. Ryo K. Kazuaki S. Naoya I. Yuich
2. 発表標題 Atomic structures of platinum nanoparticles on a TiO ₂ (110) surface
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 R. Ishikawa
2. 発表標題 Advanced electron microscopy for spinel related materials
3. 学会等名 9th International Workshop on Spinel Nitrides and Related Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Ishikawa N. Shibata Y. Ikuhara
2. 発表標題 Atomic-resolution dynamic STEM observations for single atom tracking
3. 学会等名 19th International Microscopy Congress (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Ishikawa R. Mishra P. Gao A. R. Lupini T. Taniguchi S. J. Pennycook N. Shibata Y. Ikuhara
2. 発表標題 Dynamic observation of single atom diffusion and phase transition
3. 学会等名 2018 MRS Spring Meeting & Exhibit (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Ishikawa N. Shibata Y. Ikuhara
2. 発表標題 Surface and Electric Field Imaging by Newly Designed Atomic-Resolution STEM
3. 学会等名 Microscopy & Microanalysis 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Ishikawa
2. 発表標題 Tracking of single atom diffusion in bulk materials
3. 学会等名 International Workshop on Scanning Transmission Electron Microscopy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石川亮
2. 発表標題 原子分解能STEMを用いた点欠陥構造の研究
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 石川亮
2. 発表標題 先端電子顕微鏡法による材料の局所構造解析
3. 学会等名 第2回情報計測インフォマティクス(招待講演)
4. 発表年 2019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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関