

令和 2 年 7 月 15 日現在

機関番号：83906

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19010

研究課題名(和文)動的・定量的解析のための極限イメージング技術の開発

研究課題名(英文)Development of ultimate imaging technique for dynamical and quantitative analyses

研究代表者

川崎 忠寛(Tadahiro, Kawasaki)

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・主任研究員

研究者番号：10372533

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、電池反応をはじめとした種々の変化を、動的に、かつ高分解能で捉えることを主眼とした電子顕微鏡法の開発を実施した。独自に発案したEnhanced Hollow-cone Illumination TEM法の最適条件について、シミュレーション検討を実施した。その結果、本手法は光学系に収差(特に球面収差)があると上手く動作しないことが判明した。また、SrTiO<sub>3</sub>結晶や、LiCoO<sub>2</sub>結晶において、酸素イオン、リチウムイオンが可視化出来ることも確認できた。これにより、本手法はリチウムイオン電池電極材料の可視化技術として有用であることを明確にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

蓄電池や燃料電池、高性能誘電体など種々の機能性材料において、その性能を左右するものの一つとして、材料内部の酸素イオン、リチウムイオンなどの挙動がある。その振る舞いを動的に観察するには、電子顕微鏡のもつ高い空間・時間分解能が有用であるが、電子顕微鏡では軽元素を可視化するのは非常に困難であった。本研究課題で提案した手法は、この課題を解決するものであり、新たな材料解析手法としての可能性を明確にすることができた。

研究成果の概要(英文)：A novel imaging technique based on electron microscopy has been investigated to visualize in-situ motion of atoms and ions in functional materials such as battery reactions and so on with high-resolution. For this purpose, we have newly proposed enhanced hollow-cone illumination TEM imaging method. In order to determine optimal imaging conditions in this method, imaging simulation has been done. As a result, spherical aberration remaining in the corresponding optical system must be reduced to less than several micrometer. Then, light element ions, such as O ion in SrTiO<sub>3</sub> and Li ion in LiCoO<sub>2</sub>, can be clearly visualize. These results demonstrate that the proposed method is very effective to image various kind of light elements.

研究分野：電子顕微鏡額

キーワード：電子顕微鏡 軽元素 結像法 ホローコーン照明

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

昨今エネルギー問題解決のために、燃料電池やリチウムイオン電池など各種電池材料の開発が急務となっている。これら電池性能を左右する要素の一つとして、電荷を運ぶ水素イオン ( $H^+$ ) やリチウムイオン ( $Li^+$ ) などの電極 / 電解質材料中での挙動を解析することは非常に重要である。それらの分布や動きを知るためには、原子レベルの分解能あるいは感度を持った解析技術が要求される。透過電子顕微鏡 (TEM, STEM) は、最高分解能が 50pm を切る非常に有力な手段であるが、上述した軽元素は電子との相互作用が小さく、像コントラストが微弱なため、十分な確度・精度での解析は困難であった。その解決のために、位相再生法や暗視野環状明視野 (ABF) STEM 等の観察法が提案されており、Li 原子カラムまで解像されるに至っている。ただし、従来法では 静的な位置 (周期配列) を観察できるだけで、反応中の振る舞いを動的に捉えることは原理的に難しかった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、上記の課題を解決しうる『リチウムイオンなど電池反応において電荷を運ぶ最重要の役割を担うイオンの挙動を可視化する新たな電子顕微鏡法を開発し、電池材料の性能・劣化要因などの直視評価法を確立すること』である。

### 3. 研究の方法

上記の目的を達成するため、申請者らは新規の結像法 “変調ホローコーン TEM” を考案した。

Fig. 1 に本法概要の模式図を示す。

従来の TEM では、Fig. 1 (a) のように、電子線を光軸に沿って垂直方向から試料に照射して像を得ていた。この方法では、軽元素で散乱された成分のうち、一部のみを用いて結像するため微弱なコントラストしか与えない。一方、提案手法では Fig. 1 (b) のように、電子線を光軸から傾けて照射する。これにより、広い角度範囲に散乱された電子を結像に寄与させることが出来るため、軽元素の可視化性能を格段に向上させることが可能となる。

また、一方向からの照明では非対称な

像となるため、傾斜方向に回転 変調を加え、回転周期に合わせて像を積算することで 非対称な成分をキャンセルする。さらに、傾斜角度 にも変調を加えることで、軽元素以外の像成分を抑え、軽元素に起因するコントラストを強調することができる。

本研究課題では、この新規提案手法の有用性の検証を実施した。

### 4. 研究成果

Fig. 2 に  $SrTiO_3$  [001] 単結晶 (厚さ 10nm) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像シミュレーション結果を示す。このとき、加速電圧は 200kV で、部分的コヒーレント照明、無収差、対物絞り径 25mrad という条件を用いた。Fig. 2(a)-(d) は、照射電子ビーム傾斜角 を 11mrad に固定し、回転角 を 0, 90, 180, 270 deg に回転させて得られた TEM 像である。原子構造モデルと比較すると、原子カラム位置に明コントラストが現れているが、晶帯軸からずれた照明を用いているため、

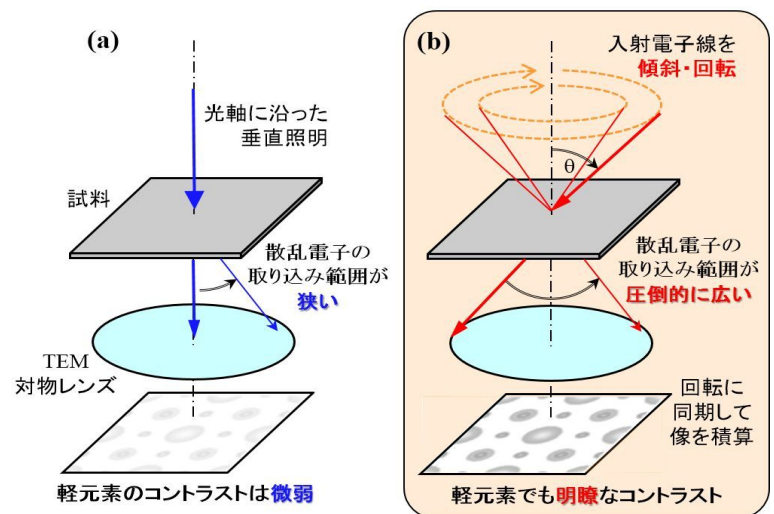


Fig.1. (a)従来の TEM と(b)変調ホローコーン照明 TEM の比較

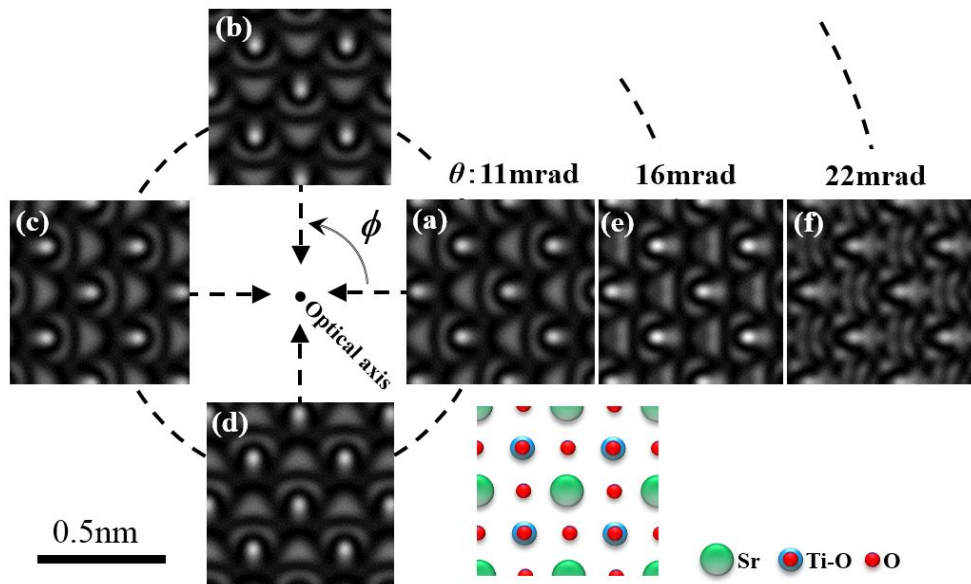
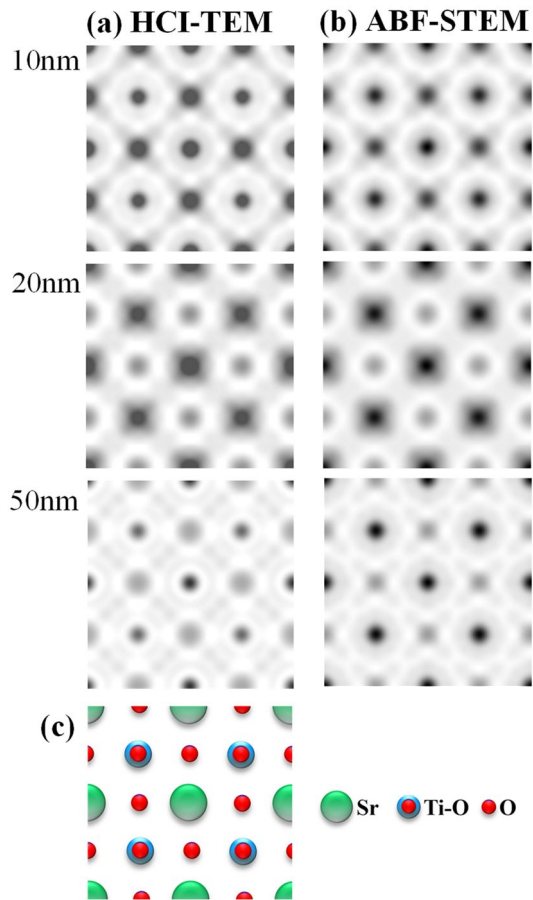


Fig.2. SrTiO<sub>3</sub> [001]単結晶のシミュレーション TEM 像。いずれも傾斜照明で得られたもので、傾斜角および回転角はそれぞれ次の通りである。(a) 11 mrad, 0 deg., (b) 11 mrad, 90 deg., (c) 11 mrad, 180 deg., (d) 11 mrad, 270 deg., (e) 16 mrad, 0 deg., (f) 22 mrad, 0 deg.

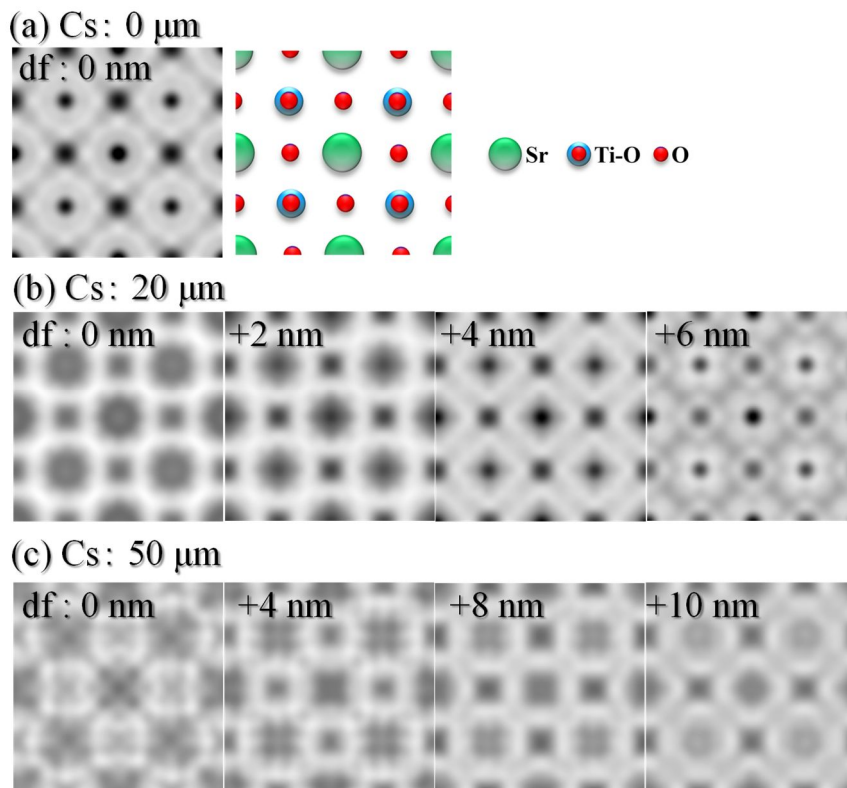
そのコントラストは回転角に応じて歪んでおり試料構造をそのまま反映した像(構造像)とはなっていない。また、傾斜角  $\theta$  を(e)16mrad,(f)22mradに変化させると、像の歪み方が変化することも良く分かる。本提案手法では、これらの歪んだ像を用いて軽元素のコントラストが強調された構造像を再構成する。

次項の Fig.3(a)は、変調ホローコーンで得られた処理像である。この像は、照射ビーム傾斜角  $\theta$  を 11~22mrad の間で 1mrad 毎に、回転角  $\phi$  を 0~360 deg の間で 10 deg 毎に変調しながら得られた 432 枚の像を積算したものである。SrTiO<sub>3</sub> [001]単結晶の厚さは、10, 20, 50nm の 3 つで検証を行った。いずれにおいても、360deg の全方位からの像を足し合わせることで、Fig.2 で見られた像歪みはキャンセルされていることが分かる。また、10~50nm のいずれの試料厚においても、処理像では酸素カラムが明瞭に可視化されている。Fig.3(b)は、ほぼ同じ条件で得られた、環状暗視野走査型透過電子顕微鏡 (ABF-STEM) 像である。Fig.3(a),(b)を比較すると両者がほぼ同日の像コントラストを示していることが分かる。このことは、両者の間に相反定理が成立することを実証したものとと言える。

本手法を実際の TEM に適用した場合に要求される条件を明らかにするため、光学系に残存する球面収差の大きさで像がどの程度劣化するのかを検証した。Fig.4 は厚さ 10nm の SrTiO<sub>3</sub> [001]単結晶を(a)球面収差が完全に補正された光学系、および球面収差が(b)20  $\mu$ m、(c)50  $\mu$ m だけ残存する光学系で結像・処理した結果をそれぞれ示す。残存する球面収差が大きくなるほど、得られた処理像の原子カラムコントラストがボケていることが分かる。ただし、通常の球面収差残存光学系のとく同じく、適量のデフォーカスを加えることで像コントラストは幾分回復する(例えば、(b)20  $\mu$ m では +4nm のデフォーカス、(c)50  $\mu$ m では +10nm のデフォーカス)。このように、提案手法は残存球面収差の影響を受けやすいことが明らかとなった。従って、本手法を実装する場合は、球面収差補正器を搭載した TEM を用いること、さらにその調整を入念に行い、収差係数を数 10  $\mu$ m 以下に抑えることが重要であることが分かった。



**Fig.3.** (a)変調ホローコーン照明 TEM 像と(b)環状暗視野走査型透過電子顕微鏡 (ABF-STEM) 像の比較。SrTiO<sub>3</sub> [001]単結晶の厚さを 10, 20, 50 nm の3つの条件に設定した。



**Fig.4.** 変調ホローコーン照明 TEM 法における球面収差の影響。(a) Cs = 0, (b)20 μm、(c)50 μm

## 5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 佐々木祐生、川崎忠寛	4. 巻 57
2. 論文標題 グラフェンサンドによる超高圧雰囲気電子顕微鏡観察法	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 まてりあ	6. 最初と最後の頁 601-601
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/materia.57.610	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 Matsutani Takaomi、Murano Masanori、Kawasaki Tadahiro	4. 巻 344
2. 論文標題 Surface modification of triacetylcellulose by low-energy nitrogen ions for diaphragm of	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Surface and Coatings Technology	6. 最初と最後の頁 58-61
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.surfcoat.2018.02.092	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 Murano Masanori、Matsutani Takaomi、Kawasaki Tadahiro	4. 巻 57
2. 論文標題 Effect of pulse parameter change on a-SiCN diaphragms for environmental cells fabricated by	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Vacuum	6. 最初と最後の頁 60-64
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.vacuum.2019.03.043	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 川崎忠寛、吉田竜視、加藤丈晴、野間口恒典、本村俊一、西中健一、揚村寿英、富田正弘、生田孝
2. 発表標題 汎用SEM用の電界型収差補正器の開発
3. 学会等名 日本顕微鏡学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tadahiro Kawasaki, Ryuji Yoshida, Takeharu Kato <sup>1</sup> , Tsunenori Nomaguchi, Shunichi Motomura, Kenichi Nishinaka, Toshihide
2. 発表標題 Spherical Aberration Correction for SEMs with Electrostatic-type compact Cs-corrector
3. 学会等名 Microscopy & Microanalysis 2018
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 川崎忠寛、他	4. 発行年 2019年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 1095
3. 書名 最新実用真空技術総覧	

1. 著者名 T. Kawasaki, et al.	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 853
3. 書名 Compendium of Surface and Interface Analysis	

〔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
連携研究者	加藤 丈晴  (Kato Takehar)  (90399600)	一般財団法人ファインセラミックスセンター・ナノ構造研究所・研究員   (83906)	

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	吉田 竜視 (Yoshida Ryuji) (50595725)	一般財団法人ファインセラミックスセンター・ナノ構造研究所・研究員  (83906)	
連携研究者	佐々木 祐生 (Sasaki Yuki) (80808668)	一般財団法人ファインセラミックスセンター・ナノ構造研究所・研究員  (83906)	