

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 7 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2007～2011

課題番号：19106002

研究課題名（和文） 光励起現象に対する電子線ホログラフィーシステムの確立と
材料科学への展開研究課題名（英文） Development of electron holography system for photoexcitation
phenomena and its application to materials science

研究代表者

進藤 大輔 (SHINDO DAISUKE)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：20154396

研究成果の概要（和文）：

透過電顕内で試料にレーザーを照射できる特殊装置を開発するとともに、電子線ホログラフィーによる電磁場観察技術の高度化を推進した。この技術をもとに有機感光体の電荷量がレーザー照射によって減衰する過程を、その電場の変化として解析することに成功し、光励起現象の定量的な分析手法を確立した。さらに本研究で培った電磁場計測技術を様々な材料系に応用し、帯電現象や磁化過程の機構を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We have developed a new apparatus that enables laser exposure to specimens within a transmission electron microscope, and established the methods for analyzing photoexcitation phenomena via electromagnetic field visualization using electron holography. These methods have revealed the process of laser-induced change in the carrier density in an organic photoconductor, in addition to the charging phenomena and/or magnetization process in other advanced materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	29,300,000	8,790,000	38,090,000
2008年度	25,200,000	7,560,000	32,760,000
2009年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2010年度	15,300,000	4,590,000	19,890,000
2011年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
総計	90,400,000	27,120,000	117,520,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎／応用物理学一般

キーワード：電子顕微鏡、ホログラフィー、光励起現象、帯電現象、絶縁体、磁性体、電磁場

1. 研究開始当初の背景

本研究グループでは、電子線ホログラフィーを利用した電磁場イメージングを活用して、各種先端材料の磁区構造解析や帯電現象の観察を精力的に行ってきた。また装置開発としては、透過電顕内で複数のプローブを独立三次元駆動できる新規な試料ホルダーを作製するなど、特にその場観察実験に関わる独自の技術開発を進めてきた。一方、光を利用した材料機能の開拓と制御は、その重要性

を急激に高めており、対象とする物質系も微粒子、多層膜、有機・無機複合材料など多岐に及んでいる。このような複雑な形態・内部構造を持つ物質群の光励起現象を微視的に追求するためには、その計測機能を空間分解能に優れた電子顕微鏡に付与する必要があり、新たな手法の確立が渴望されていた。

2. 研究の目的

上述した背景を踏まえて、本研究では、材

料における光励起現象を電子線ホログラフイーによる電場解析をもとに解明できる新しい計測技術の構築に取り組んだ。さらに電子線ホログラフイーによる電磁場計測の精度やその場観察技術の更なる高度化を図り、本研究で培った計測技術を先端材料の研究へ積極的に応用した。

3. 研究の方法

レーザー照射はもとより、電圧印加、温度変化、機械的な摩擦など様々な要因によって試料の電磁場分布は敏感に変化する。本研究では、その様子を電子線ホログラフイーによって観測した。図1を用いて電子線ホログラフイーの原理を簡単に説明する。電子線ホログラフイーでは、試料の電磁場によって位相の変化を被った「物体波」と、電磁場の影響を受けていない「参照波」の干渉を利用して、電子の位相情報を求める。具体的には、透過電子顕微鏡に導入されたバイプリズムという装置を利用して、物体波と参照波の干渉パターン（ホログラム）を得る。デジタル画像として記録したホログラムにフーリエ変換を施すことにより、注目する領域における位相情報を可視化することができる：例えば図1(d)に示す「位相再生像」では、その等高線が等電位線、或いは磁束線の分布を与えることになる。

なお、参照波の領域にも強い電磁場が浸透する場合や、試料の厚さが一様でないケース、或いは性質（組成や電気抵抗率など）の異なる異相が混在する試料では、観察された等高線が、本来の等電位線／磁束線の分布からずれてくる場合がある。このような複雑な状態を解析するために、本研究では物品として購入した電磁場シミュレータを活用して、解析的に本来の電磁場分布を求めるという方法を構築した。

透過電子顕微鏡内でのレーザー照射に関しては、本研究グループが開発した「二探針ピエゾ駆動ホルダー」の基礎技術を活かして、その可動アームの一方に光ファイバーとレーザー照射ポートを導入するという方策をとった。試料ホルダーの作製については、この後の研究成果で言及する。

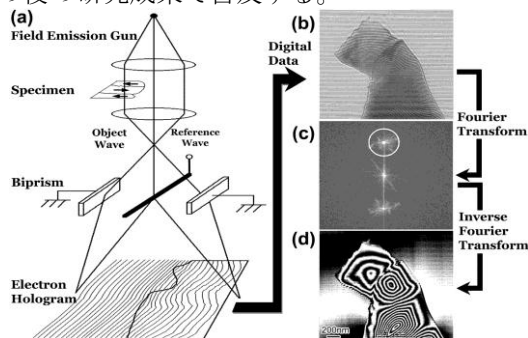


図1 電子線ホログラフイーの原理

4. 研究成果

以下に、本研究で得られた代表的な研究成果を要約する。

(1) 光導入ピエゾ駆動ホルダーの開発

本研究における基軸的な装置として、透過電子顕微鏡内で試料にレーザー照射を行うことができる特殊装置（光導入ピエゾ駆動ホルダー）を開発した。新規開発した光導入ホルダーの外観を図2の模式図に示す。独立三次元駆動できる二本のアームのうち、一方（可動アーム1）に光ファイバーを組み込み、透過電顕内へのレーザー光の導入を可能にした。ピエゾ素子とマイクロメータによる精緻なアームの可動性に加えて、アーム1の先端部（照射口部）には集光素子も搭載できる設計としている。また、様々な形態の試料を評価できるように、レーザーの入射角度を調整する機構も付与した。もう一方のアーム（可動アーム2）には多目的の探針を搭載できる。例えば、この探針を利用して試料の摩擦帯電を誘発したり、注目する領域への電圧印加を行うことができる。また探針の代わりに金属プレートを搭載すれば、試料への電子線照射を防ぐためのシールドとして活用でき、電子線ホログラフイーを用いた電場解析に威力を発揮することとなる。本成果はJ. Electron. Microsc. 誌等で論文発表した。

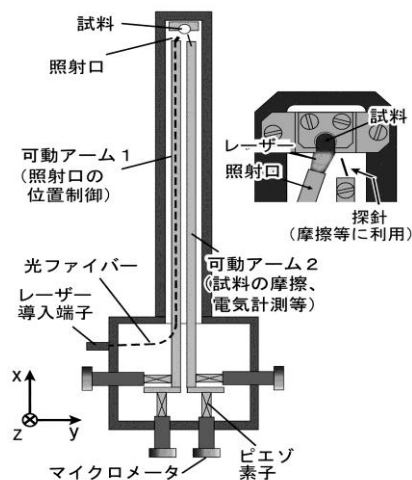


図2 光導入ホルダーの模式図。右上の挿入図は先端部の詳細を表す

(2) 有機感光体における光減衰現象の評価

(1)で述べた光導入ピエゾ駆動ホルダーを活用して、電子写真技術に利用されている有機感光体への光照射実験を行った。その概略を図3に示す。レーザーが誘発する現象そのものを正確に評価するために、独自のシールド技術を駆使して、入射電子が引き起こす有機感光体の帯電現象（二次電子放出に伴う正電荷の生成）を避ける工夫を施した。即ち本研究では、後述する摩擦帯電によって有機感光体の表面に誘発する電荷と、電子照射の結

果生じる電荷（二次電子の放出の結果生じる電荷）を区別することを重視し、後者の影響を避けるために試料の上方に Mo プレートを設置した。これによって、試料への電子照射そのものを無くしている。このシールドを被せた状態で、ホルダーの可動アームの一つに装着した微細なガラス棒で有機感光体の表面を擦ることにより、図 3 (b) に示すように、有機感光体の表面に負の電荷を発生させる。この後、図 3 (c) に示すようにレーザーを照射すると、有機感光体内に電子とホールが形成され、ホールは有機感光体表面の負電荷の一部と対消滅することにより、負電荷数が減少するものと予想される。観察結果は図 4 の通りである。電子線ホログラフィーを用いて、シールドの外に漏れ出ている電場の変化（等高線として表示した電位分布の変化）が詳細に捉えられた。ガラス棒で擦った直後は、有機感光体表面に発生した負電荷に伴う電場は、図 4 (a) のような 3 重の等高線として観測される。しかし、レーザーを照射すると光励起によって生じたホールと負電荷の一部が結合・消滅し、電場が弱くなり、1 本の等高線のみが観測された：図 4 (b)。

一連の研究成果は Key Engineering Mater. 等の学術誌に発表した他、日経プレスリリースでも公表している。

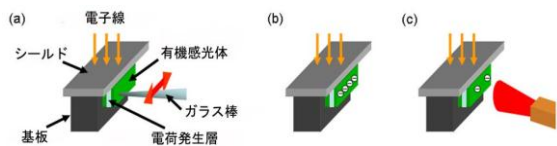


図 3 レーザー照射実験の模式図。

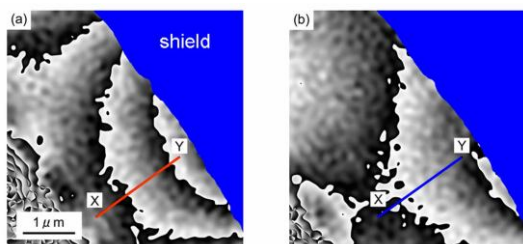


図 4 レーザー照射に伴う等電位線の変化。

(3) 電圧印加状態でのホログラフィー実験

電子線ホログラフィーを用いた、電荷分布に及ぼす外場効果の研究を拡張する目的で、導体・絶縁体の複合材料である導電性 Ag ペーストをモデル試料として利用し、以下に述べる実験を行った。

導電性 Ag ペーストは、高温域で利用できる Pb フリーハンダの代替材料として注目を集めている。Ag ペーストでは、概念的には、Ag 粒子の連結によるマクロな導電経路の形成によって導通を確保するが、その導電特性には不可逆性があり、詳細なメカニズムは未

だに明らかでない。そこで本研究では、集束イオンビーム装置で薄片化した Ag ペースト試料を用いて、ホログラフィーによる電場解析、Ag 粒子の形態観察、TEM 内での電流-電圧 (I-V) 特性の評価を同時に行った。電流印加前の状態では、個々の Ag 粒子の表面形態は比較的滑らかであった。一方、試料片に 1 μ A 程度の電流を負荷したところ、Ag 粒子の一部に突起状の部分が生じるなど、形態的な変化が観測された。この組織観察と同時にを行った I-V 測定でも、上述の通電後には I-V 曲線が大きく立ち上がる電圧（しきい値）が減少するなどの変化が観測された。さらに、測定された I-V 曲線には数値の飛びが至るところで観測され、電圧印加の過程で、試料内で何らかの不可逆的な構造変化が起きていることを示唆する結果が得られた。これらの実験結果より、Ag 粒子の形態変化と I-V 曲線の不可逆性の相関を明らかにできた。

図 5 (a) に電流印加前の位相再生像を示す。紫色の部分は Ag 粒子、黄色の部分はエポキシ樹脂を示す。等高線状のパターンは、観察領域における等電位線の分布を表す。同図に表される通り、電流印加前は、等電位線は試料内に概ね均一に分布している（試料の両端に 3V の電圧を印加した状態で位相再生像を得た）。図 5 (b) には 1 μ A の通電後に観測された位相再生像を示す。等電位線の分布は (a) と比べて不均一になっており、例えば丸で囲んだ Ag 粒子間では、電場の強さの指標となる等高線の間隔が狭くなっている。この結果は、電流印加によって試料中のいずれかの場所で Ag 粒子間の導通性が高まった（通電前は絶縁されていた粒子間に電流が流れるようになった）ことにより、なおも絶縁性を維持する部分（丸で囲んだ部分）での電場が増長されたものとして解釈できる。このように、ホログラフィーによる等電位線観察を通して、Ag ペースト内で不均一な状態変化が起きていることが実証され、今後の研究の展開に対して重要な情報を与えることができた。

一連の研究成果は J. Appl. Phys. 等の学術誌で発表している。

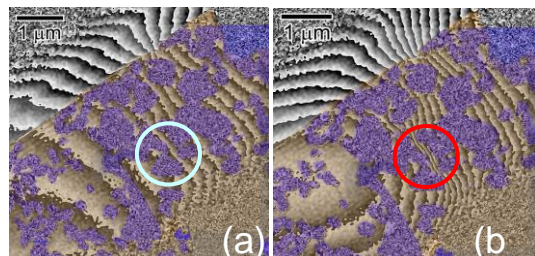


図 5 (a) 通電前、(b) 通電後の位相再生像。

(4) 電子線照射ホルダーの開発と絶縁体の帯電現象の研究

本研究で注目してきた絶縁体試料の帯電

現象をより詳細に研究する目的で、2010年度の経費を活用して、様々な試料に帯電誘発用の電子を照射できる特殊装置（電子線照射ホルダー）を試作した。可動アームの先端に設置した小型フィラメントや静電レンズを利用して、透過電子顕微鏡の中で、像観察に用いる電子線とは別な系統で照射を行うことができる。この装置を用いて、典型的な絶縁体であるエポキシの他、光励起実験で研究対象とした電子印刷関連材料として球状のトナー粒子に注目し、透過電子顕微鏡内で電子線照射を行った。この実験でも、像観察に利用する電子が試料に直接あたる事を防ぐために遮蔽板を設置しており、それとは別系統の電子発生源（電子線照射ホルダー）を使って試料の帯電量を定量的に制御した。試料外部の電場分布を電子線ホログラフィーで計測したところ、照射電子線量と電場の間に明確な相関が見出され、ミクロンスケールの試料が示す帯電現象について重要な知見を得る事ができた。最新の研究成果を2012年3月の日本金属学会春期大会で発表している。

(5) 高温超伝導体の磁束分布観察

本研究で構築した電磁場計測の技術を、磁束分布の精密解析にも応用した。その一例として、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 高温超伝導材料の研究成果を記す。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ のバルク材料に微細な Y_2BaCuO_5 常伝導相を分散させると、それらが磁束のピンニングセンターとして働き、高い臨界電流密度を得ることができる。本研究ではFIBによる材料組織観察と電子線ホログラフィーによる磁場分布観察を組み合わせることで、これまで独立に観察されてきた実用材中のピンニングセンターと磁束量子の対応付けを行った。図6に角柱状にFIB加工された試料の走査イオン顕微鏡（SIM）像（a：左側面，b：正面，c：右側面）と、位相再生像（bの背景）を示す。SIM像ではピンニングセンターとして導入された常伝導相の Y_2BaCuO_5 粒子が暗いコントラストになり、はっきりと識別できる。位相再生像は、試料をTc上で100 Oeの外部磁場を印加したまま14Kまで冷却し、その後外部磁場を切った状態で撮影されたホログラムから再生されたもので、位相は2倍に増幅されているため、試料を貫いた黒い線状コントラストはそのまま磁束量子に対応しているとみなすことができる。両者を比較することで、磁束量子が常伝導相の粒子に対応した形でピン止めされている様子が初めて可視化された。

本成果は J. Appl. Phys. で論文発表した他、日経産業新聞等でプレス発表している。

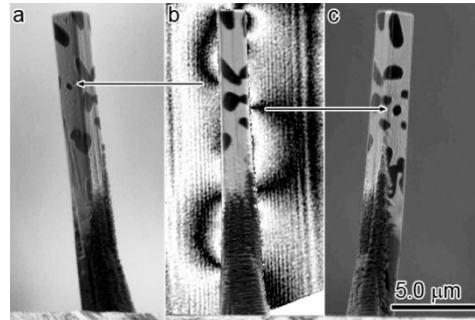


図6 Y-B-C-O 高温超伝導材料の走査イオン顕微鏡像と位相再生像。

(6) 電子顕微鏡によるナノ領域の磁性評価

電子線ホログラフィーとローレンツ顕微鏡法を駆使して、マンガン酸化物の磁気微細構造を解析した。研究対象とした $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ は巨大磁気抵抗効果を示す典型的なマンガン酸化物で、約55Kで非磁性の母相 (Mn^{3+} と Mn^{4+} の電荷整列状態が支配的) から、強磁性の低温相への一次相転移を示す。この相転移に伴う組織形成の過程を詳しく調べ、強磁性相の核生成・成長過程のプロセスを明らかにした（図7）。一方、この観察を通して、単磁区が多磁区に変わる臨界半径を決定でき、その結果を基に当該物質の磁壁エネルギーを算出することができた。さらに、電子線ホログラフィーにより、同物質の 180° 磁壁の幅を決定することができた。磁壁エネルギーと磁壁幅は、いずれも交換ステイフネス (A) と結晶磁気異方性定数 (K_u) に関わるもので、これらの磁気パラメータが未知の場合には、上記の電子顕微鏡の観察結果をもとに、その値を算出することができる。実験結果をもとに、 $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ の A と K_u を求めたところ、それぞれ 5.6×10^{-12} J/m, 3.6×10^4 J/m³ となり、他の手法で決定された数値と良い一致を示した。通常 A や K_u を求める場合には、中性性散乱によるマグノンの分散関係の評価や、バルク試料を用いた系統的な磁化測定が必要であり、磁性微粒子、多層膜、相分離組織などへの摘要は容易でない。しかし、上記の手段は局所領域の観察が可能で電子顕微鏡を使ったもので、様々なナノ物質やナノデバイスへの応用が期待される。

研究成果は Nature Nanotechnology 誌で発表した。

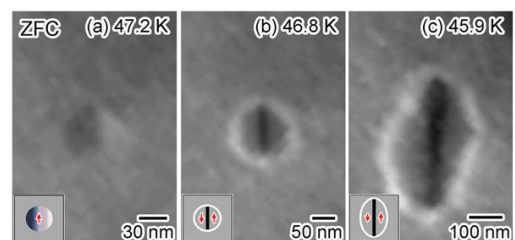


図7 強磁性ドメインの成長過程。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 34 件) (全て査読有り)

1. K. Takahashi, Y. Murakami and D. Shindo, “Charging and discharging phenomena in inorganic photoconductors observed using electron holography”, *Key Engineering Mater.*, 508 (2012) 315-322.
2. Z. Akase, H. Kasai, S. Mamishin, D. Shindo, M. Morita and A. Tonomura, “Imaging of magnetic flux distribution in vicinity of insulating particles in high-Tc superconductor by electron holography”, *J. Appl. Phys.*, 111 (2012) 033912(1)-033912(5).
3. R. Kuramae, H. Ono, Y. Fujikawa, Y. Murakami and D. Shindo, “Observation of electric potential distribution in BaTiO₃ using electron holography”, *Mater. Trans.*, 53 (2012) 696-699.
4. K. Kurosu, N. Kawamoto, Y. Murakami and D. Shindo, “TEM study of local conduction mechanisms in model specimens of Ag-based conductive adhesives”, *IEEE Trans. Components, Packaging and Manufacturing Tech.*, 2 (2011) 294-299.
5. N. Kawamoto, M. S. Wang, X. Wei, D. M. Tang, Y. Murakami, D. Shindo, M. Mitome and D. Golberg, “Local Temperature measurements on nanoscale materials using a movable nanothermocouple assembled in a transmission electron microscope”, *Nanotechnology*, 22 (2011) 485707(1)-485707(8).
6. D. Shindo and Y. Murakami, “Electron holography study of electric field variations”, *J. Electron Microsc.*, 60 (2011) S225-S237.
7. J. S. Jeong, Y. Murakami, D. Shindo and H. Kawase, “Investigation of tribocharges and their migration in layered model toners by electron holography”, *J. Appl. Phys.*, 109 (2011) 124903(1)-124903(4).
8. J. S. Jeong, Z. Akase, D. Shindo, Q. Zhan and K. M. Krishnan, “Electron holography study of remanence states in exchange-biased MnPd/Fe bilayers grown epitaxially on MgO(001)”, *J. Electron Microsc.*, 60 (2011) 235-242.
9. Z. Akase and D. Shindo, “In situ Lorentz microscopy in an alternating magnetic field”, *J. Electron Microsc.*, 59 (2010) 207-213.
10. Y. Murakami, H. Kasai, J.J. Kim, S. Mamishin, D. Shindo, S. Mori and A. Tonomura, “Ferromagnetic domain nucleation and growth in colossal magnetoresistive manganite”, *Nature Nanotechnology*, 5 (2010) 37-41.
11. Y. Murakami, T. Yano, D. Shindo, R. Kainuma, K. Oikawa and K. Ishida, “Elucidation of microstructures produced in Ni₅₁Fe₂₂Ga₂₇ ferromagnetic shape memory alloy”, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 043901(1)-043904(6).
12. N. Kawamoto, Y. Murakami and D. Shindo, “Local conductivity and electric field analysis of Ag-based conductive adhesive by TEM”, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 044309(1)-044309(6).
13. K. Sato, Y. Murakami, D. Shindo, S. Hirose and A. Yasuhara, “Transmission electron microscopy study on the grain boundaries and magnetic domains in Nd-Fe-B based magnets”, *Mater. Trans.*, 51 (2010) 333-340.
14. D. Shindo, K. Takahashi, Y. Murakami, K. Yamazaki, S. Deguchi, H. Suga and Y. Kondo, “Development of a multifunctional TEM specimen holder equipped with a piezodriving probe and a laser irradiation port”, *J. Electron Microsc.*, 58 (2009) 245-249.
15. D. Shindo, J. J. Kim, K. H. Kim, W. Xia, N. Ohno, Y. Fujii, N. Terada and S. Ohno, “Determination of orbital location of electron-induced secondary electrons by electric field visualization”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78 (2009) 104802(1)-104802(8).
16. T. Yano, Y. Murakami, D. Shindo and S. Kuramoto, “Study of the nanostructure of Gum Metal using energy-filtered transmission electron microscopy”, *Acta Mater.*, 57 (2009) 628-633.
17. N. Kawamoto, Y. Murakami, D. Shindo, H. Azehara and H. Tokumoto, “Precise resistivity measurement of submicrometer-sized materials by using TEM and microprobes”, *Mater. Trans.*, 50 (2009) 1572-1575.
18. M. Hiraoka, Z. Akase, D. Shindo, Y. Ogawa and Y. Yoshizawa, “Observation of magnetic domain structure in Fe₈₁B₁₅Si₄ amorphous alloy by Lorentz microscopy and electron holography”, *Mater. Trans.*, 50 (2009) 2839-2843.
19. Y. Murakami, D. Shindo, R. Kainuma, K. Oikawa and K. Ishida, “Macroscopic pattern formation preceding martensitic transformation in a ferromagnetic shape memory alloy Ni₅₁Fe₂₂Ga₂₇”, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 102512(1)-102512(3).
20. J.J. Kim, K. Hirata, Y. Ishida, D. Shindo, M. Takehashi and A. Tonomura,

“Magnetic domain observation in writer pole tip for perpendicular recording head by electron holography”, Appl. Phys. Lett., 92 (2008) 162501(1)-162501(3).

21. H. Okada, D. Shindo, J. J. Kim, Y. Murakami, and H. Kawase, “Triboelectricity evaluation of single toner particle by electron holography”, J. Appl. Phys., 102 (2007) 054908(1)-054908(5).

〔学会発表〕(計 77 件)

1. 佐藤邦昭, 鈴木聡之, 赤瀬善太郎, 村上恭和, 進藤大輔, “電子線ホログラフィーと試料帯電ホルダによる電場観察”, 日本金属学会春期大会, 2012年3月28日, 横浜.

2. 進藤大輔, “電子線ホログラフィーによる電子軌道の観察”, 日本顕微鏡学会第55回シンポジウム(招待講演), 2011年9月30日, 高松.

3. Y. Murakami and D. Shindo, “TEM studies on domain formation in martensitic alloys and compounds”, Inter. Conf. Martensitic Transformations (招待講演), 2011年9月5日, 大阪.

4. D. Shindo, “Analysis of electromagnetic field variations by electron holography”, Korea-Japan Symposium on Advanced Microscopy for Advanced Materials (招待講演), 2010年12月6日, Damyang, Korea.

5. Z. Akase, D. Shindo, H. Kasai, S. Mamishin, A. Tonomura and M. Morita, “Electron holography on magnetic flux pinned at 211 phase in QMG Y-Ba-Cu-O (招待講演)”, 23rd International Symposium on Superconductivity (ISS2010), 2010年11月1日, つくば.

6. Y. Murakami and D. Shindo, “Magnetic domain analysis in shape memory alloys and related compounds (招待講演)”, European Materials Research Society, Spring Meeting, 2010年6月10日, Strasburg, France.

7. D. Shindo and Z. Akase, “High-resolution and analytical electron microscopy for materials science (招待講演)”, 26th Annual Conference, Microscopy Society of Thailand, Chiang Mai, Thailand, 2009年1月28日.

8. D. Shindo, T. Yogo and Z. Akase, “In situ observation of magnetization processes by electron holography and Lorentz microscopy (招待講演)”, 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC9), Jeju, Korea, 2008年11月2日.

〔図書〕(計 3 件)

1. Y. Murakami, “Disorder and strain-induced complexity in functional materials(共著)”, pp. 151-176, Springer, 2011.

2. 進藤大輔, “磁気イメージングハンドブック(共著)”, pp. 45-59, 共立出版, 2010.

3. D. Shindo and Z. Akase, “Electron microscopy characterization of hybrid metallic nanomaterials(共著)”, pp. 219-246, Springer, 2009.

〔産業財産権〕

○出願状況(計 3 件)

名称: 試料ホルダ及びこれを用いた試料の観測方法

発明者: 進藤大輔、村上恭和、山崎和也、出口俊二

権利者: 進藤大輔、村上恭和、山崎和也、出口俊二

種類: 特許

番号: 特願 2008-281720

出願年月日: 2008年10月31日

国内外の別: 国内

○取得状況(計 1 件)

名称: 希土類-鉄-マンガン-窒素系磁石粉末

発明者: 大森賢次、押村信満、石川尚、進藤大輔

権利者: 大森賢次、押村信満、石川尚、進藤大輔

種類: 特許

番号: 第 4814856 号

取得年月日: 2011年9月2日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://asma7.tagen.tohoku.ac.jp/EMILIA/html/jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

進藤 大輔 (SHINDO DAISUKE)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号: 20154396

(2) 研究分担者

村上 恭和 (MURAKAMI YASUKAZU)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号: 30281992

赤瀬 善太郎 (AKASE ZENTARO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 90372317