

令和 4 年 4 月 20 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02597

研究課題名(和文) 高空間・高エネルギー分解能電子状態マッピング

研究課題名(英文) High spatial and high energy resolution electronic state mapping

研究代表者

治田 充貴 (Haruta, Mitsutaka)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：00711574

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高空間・高エネルギー分解能を有した最先端電子顕微鏡を用いることで、物性を原子レベルから解明する分析技術確立することを目的とした。研究初期に高い空間分解能で良質なスペクトルを得る基盤技術の開発を行った。さらに、その技術を用いることで、理論計算と実験スペクトルを組み合わせることで、スペクトル構造から電子構造ならびに局所配位構造の抽出する手法開発を行った。さらに電子軌道の可視化を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、電子顕微鏡の性能は格段に上昇し、異なる場所から異なる形状のスペクトルが原子レベルで得られる一方で、得られたスペクトル構造の解釈についてはまだ十分な理解がなされていなかった。今回の成果ではこれまでとは異なるアプローチにより新しい情報を引き出せる可能性を示したものであり、今後益々の応用が期待される。また、最終年度では電子軌道の可視化を実証したが、このことは電子顕微鏡の高分解能像研究を新たなステージに引き上げる成果であり、実験的原理実証の意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to establish the local analytical technology using advanced electron microscopy which equipped monochromated electron source and spherical aberration corrector. We reported the method to measure high signal to noise ratio spectrum with very high spatial resolution. Then, we demonstrated that the extraction of local crystal field splitting and local coordination structure of metal-oxide octahedron by combining the theoretical calculation. And we reported that visualization of electron p orbital of oxygen in SrTiO₃ crystal. We demonstrated that the anisotropic distribution of p_x, p_y and p_z orbitals were directly visualized. These results can be used for other material to extract local information of chemical bond.

研究分野：局所電子構造解析

キーワード：電子状態 電子軌道 STEM EELS

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の電子顕微鏡法は、90年代後半に球面収差補正装置が開発されたことで、原子配列の可視化はもちろん、元素種や電子状態の違いをも原子分解能で分析するところまで装置技術が進んでいる。それを可能にするのが、走査型透過電子顕微鏡(STEM)と電子エネルギー損失分光法(EELS)の組み合わせである。これによって物性物理学において材料を原子レベルから理解していこうとするパラダイムシフトが起こっている。この分野では既に2007年に原子分解能元素マップが実現されている。また、EELS法の最大の利点はスペクトル構造から電子状態に関する知見が得られることであり、次のステージとして、原子分解能での電子状態の抽出やその可視化が期待されている。つまり結合の『手』を見る研究である。約10年前からモノクロメーターを電子顕微鏡に搭載した装置の高エネルギー分解能化が進められており、我々の研究グループにおいても高空間・高エネルギー分解能STEMを数年前に導入している。一方で、電子状態を可視化するためには、EELSスペクトル自体の定量的解釈が必須であった。

2. 研究の目的

本研究ではEELSスペクトルの定量的解釈をもとにした電子状態の可視化研究を行うことを目的とした。具体的には原子レベルでの電子状態の可視化のための手法の開発研究ならびに、新しいスペクトル解釈法による新たな情報抽出の可能性の探索を目的とした。

3. 研究の方法

京都大学化学研究所に設置されている、モノクロメーターならびに球面収差補正器を装備した走査透過型電子顕微鏡を使用し、電子状態の可視化に向けた研究を行った。試料は主に金属酸化物を対象とし以下の研究を行った。

- (1) 原子分解能での電子状態可視化を実験的に実現するための手法の開発ならびに、その応用研究を行った。
- (2) 原子分解能かつ高エネルギー分解能でのEELSスペクトルの取得ならびにその解釈について理論計算を併用し研究を行った。
- (3) 電子軌道の可視化研究を行った。この分野では既に、K殻励起スペクトルが励起状態が等方的空間分布のs軌道で、終状態が異方性空間分布のp軌道であることから、終状態のp軌道を反映した電子軌道が可視化されうることが理論研究で報告されていた。しかし、実験的には実証されていなかったため今回その実証実験を行った。
- (4) 高温超伝導銅酸化物薄膜を作製し、界面におけるホールの空間分布の研究を行った。具体的には $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 薄膜を LaSrAlO_4 基板上にパルスレーザー状積放により作成し、断面TEM試料を作成後、STEM-EELS法によって薄膜界面におけるホールの空間分布の研究を行った。しかしながら、試料コンタミの影響を除去することができず、数千回という積算回数の実験データを現実的に得ることが困難であった。

4. 研究成果

(1) これまで STEM-EELS 法によって原子レベルで高 SN 比のスペクトルを得ることは装置の不安定性や試料の電子線損傷などの問題から実験的に困難であった。そこで、この問題を解決するために高速で STEM-EELS データを複数回収し、積算することによって SN 比を向上させるデータ取得法を確立した。特に、これまで EELS スペクトルは CCD によってスペクトルを計測しており、低ドーズ条件下では積算してもスペクトルの SN が上がらない問題があった。そこで、統計学に基づいたデータ取得法を考案することで、一露光当たりの電子数が 1 個以下の条件下においても積算によって高 SN 比のスペクトルが得られる手法を Haruta et al., *Ultramicroscopy*, **207**, 112827 (2019)に報告した。

(2) モノクロメーター-STEM-EELS 法を用いてブラウンミレライト型構造を基本構造とするいくつかの物質 ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$) について、原子分解能で 6 配位と 4 配位サイトを分けて Fe の $L_{2,3}$ -edge を計測することで、全ての材料の全てのサイトから全て異なる形状のスペクトルを得ることができた(図 1)。またこれらのスペクトルの解釈を行うため、結晶場多重項計算による実験スペクトルのフィッティングを行うことで、スペクトル構造から局所結晶場分裂ならびに局所八面体配位構造の導出を行った。その結果、X 線や中性子線構造解析によって構造がすでに決定されている標準試料 ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) において、第一原理計算による DOS や局所八面体構造をうまく導出できることが明らかとなった。また、 $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ については Fe が 6 配位サイトに僅か 10%程度しか存在しないため、X 線や中性子線の解析では 90%配位している MnO_6 八面体構造(強いヤーンテラー歪を有する)が反映されてしまい、6 配位サイトの FeO_6 八面体構造が未知であったが、本手法により局所結晶場分裂と局所八面体配位構造を導出することができた。本研究結果は Haruta et al., *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 132902 (2020)に報告した。

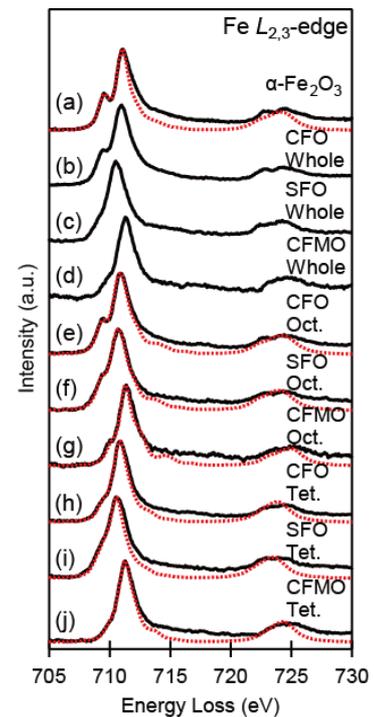


図 1. 鉄酸化物からの Fe $L_{2,3}$ -edge。CFO, SFO, CFMO はそれぞれ $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$

(3) ペロブスカイト型構造の SrTiO_3 結晶を用いて、開発した手法を用いて電子軌道の可視化の実験的実証を行った。 SrTiO_3 結晶では結晶学的には 1 種類しか酸素原子が無いが、酸素の PDOS(図 2(b))を見ると軌道の異方性(p_x , p_y , p_z)に依存して異なる 2 種類の状態密度を有していることがわかる。本研究では O K-edge スペクトルにおける各ピークを用いた 2 次元空間マップを作成することで、特に[110]軸入射条件において酸素の 2p 軌道の異方的な空間分布を実験的に直接可視化することに成功した(図 3 (m)と(n))。本研究結果は Iwashimizu et al., *Appl. Phys. Lett.*, **119**, 232902 (2021)に報告し、また当該論文は editor's pick に選ばれた。

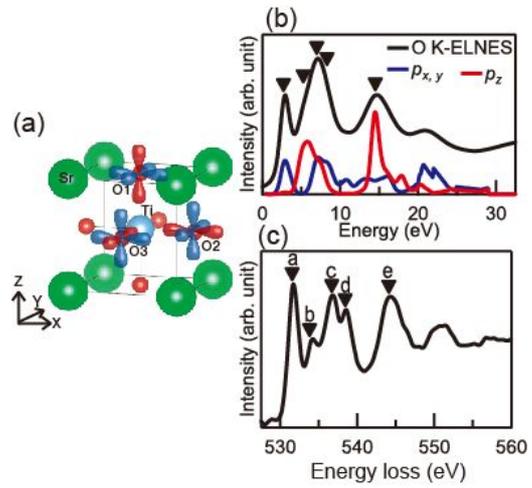


図2 (a) SrTiO₃ と酸素の *p* 軌道. (b) DFT 計算による O *K*-edge と *p*-DOS 成分 (c) 実験 O *K*-edge.

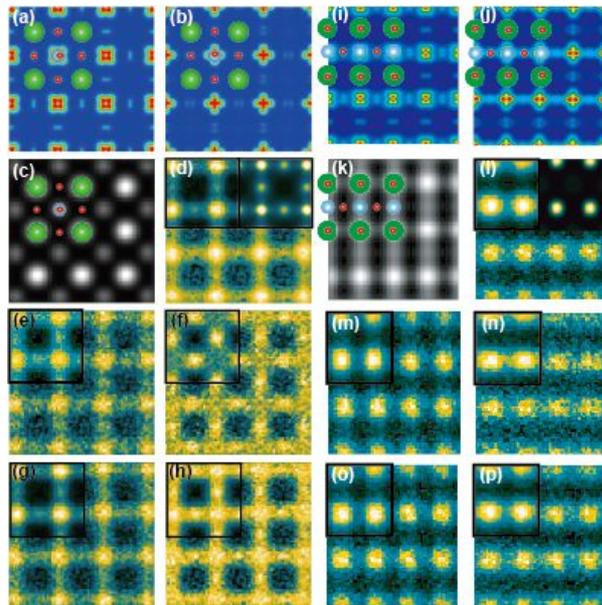


図3 [001]投影におけるピーク(a) a と(b) b のエネルギー領域における電荷密度マップ. (c) HAADF 像. (d) 酸素マップ. O *K*-edge 内のピーク(e) a, (f) b, (g) d, (h) e を用いた軌道マップ. [110] 投影におけるピーク(i) a と(j) b のエネルギー領域における電荷密度マップ. (k) HAADF 像. (l) 酸素マップ. O *K*-edge 内のピーク(m) a, (n) b, (o) d, (p) e を用いた軌道マップ. (d),(f)における右上の挿絵は計算像. (e) – (h)ならびに(m) – (p)における左上の挿絵は多変量解析 PCA によるノイズ除去像.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8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 Iwashimizu C., Haruta M., Kurata H.	4. 巻 119
2. 論文標題 Electron orbital mapping of SrTiO ₃ using electron energy-loss spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 232902 ~ 232902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0072190	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 Mitsutaka Haruta, Aoi Nii, Yoshiteru Hosaka, Noriya Ichikawa, Takashi Saito, Yuichi Shimakawa, and Hiroki Kurata	4. 巻 117
2. 論文標題 Extraction of the local coordination and electronic structures of FeO ₆ octahedra using crystal field multiplet calculations combined with STEM-EELS	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Lett.,	6. 最初と最後の頁 132902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0020629	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 M. Haruta, Y. Fujiyoshi, T. Nemoto, A. Ishizuka, K. Ishizuka and H. Kurata	4. 巻 207
2. 論文標題 Extremely low count detection for EELS spectrum imaging by reducing CCD read-out noise	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 112827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2019.112827	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 Zichao Lian, Masanori Sakamoto, Yoichi Kobayashi, Naoto Tamai, Jun Ma, Tsuneaki Sakurai, Shu Seki, Tatsuo Nakagawa, Ming-Wei Lai, Mitsutaka Haruta, Hiroki Kurata and Toshiharu Teranishi,	4. 巻 13
2. 論文標題 Anomalous Photoinduced Hole Transport in Type I Core/Mesoporous-Shell Nanocrystals for Efficient Photocatalytic H ₂ Evolution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 8356-8363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.9b03826	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 K. Ono, M. Miyamoto, H. Kurata, M. Haruta, A. Yatomi	4. 巻 126
2. 論文標題 Dynamic behavior of helium bubbles at high temperature in Si studied by in-situ TEM, STEM-EELS and TDS	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Appl. Phys.,	6. 最初と最後の頁 135104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5118684	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 Sungwon Kim, Hiroki Mizuno, Masaki Saruyama, Masanori Sakamoto, Mitsutaka Haruta, Hiroki Kurata, Taro Yamada, Kazunari Domen and Toshiharu Teranishi	4. 巻 11
2. 論文標題 Phase segregated Cu ₂ -xSe/Ni ₃ Se ₄ bimetallic selenide nanocrystals formed through the cation exchange reaction for active water oxidation precatalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Sci.,	6. 最初と最後の頁 1523-1530
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9sc04371c	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 治田充貴 倉田博基	4. 巻 61
2. 論文標題 STEM-EELSによる局所元素・電子構造解析	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本結晶学会誌	6. 最初と最後の頁 7-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5940/jcrsj.61.7	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 治田充貴 倉田博基	4. 巻 54
2. 論文標題 電子エネルギー損失分光法による高空間分解能元素・電子状態測定	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 77-80
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 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Mitsutaka Haruta
2. 発表標題 Sub-picometer sensitivity and effect of atomic vibration on Ti L2,3-edge spectrum
3. 学会等名 The 39th International Conference of the Microscopy Society of Thailand (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 治田充貴
2. 発表標題 High spatial resolution electronic state analysis of transition metal oxides using STEM-EELS
3. 学会等名 ナノ学会 ナノ構造・物性 - ナノ機能・応用部会合同シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩清水千咲
2. 発表標題 電子顕微鏡法による酸素 2 p 電子軌道の可視化
3. 学会等名 応用物理学会 第 8 2 回秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩清水千咲
2. 発表標題 酸素K吸収端ELNESを用いた電子軌道マッピング
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 治田 充貴
2. 発表標題 "High spatical resolution electronic structure analysis by scanning transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2021年大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 治田 充貴
2. 発表標題 STEM-EELS法による高分解能電子状態解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Haruta, Y. Fujiyoshi, T. Nemoto, A. Ishizuka, K. Ishizuka and H. Kurata
2. 発表標題 Low Count Detection for EELS Spectrum by Reducing CCD Read-out Noise
3. 学会等名 Microscopy & Microanalysis 2020 Meeting (M&M2020)（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石清水 千咲, 治田 充貴 倉田 博基
2. 発表標題 STEM-EELS法によるSrTiO ₃ の電子軌道マッピング
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第63回シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 倉田 博基, 治田 充貴
2. 発表標題 Towards Atomic Resolution State Analysis by STEM-EELS
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第76回学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 倉田博基, 白澤由理, 治田充貴, 根本隆
2. 発表標題 Aloofビームによる有機結晶の価電子励起EELS
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 治田 充貴, 新居 あおい, 倉田 博基
2. 発表標題 結晶場多重項計算を用いた局所配位構造の導出
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 治田 充貴, 藤吉 好史, 根本 隆, 石塚 顕在, 石塚 和夫, 倉田 博基
2. 発表標題 CCDノイズ低減によるEELSスペクトルのSN比の改善
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 治田 充貴
2. 発表標題 STEM-EELSによる局所電子構造解析・電子状態マッピング
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 M. Haruta
2. 発表標題 Extraction of Local Coordination Structure and Crystal Field Splitting Using Crystal Field Multiplet Calculation
3. 学会等名 12th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC-2020)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>D1の岩清水さんが顕微鏡学会シンポジウムでポスター賞を受賞しました https://eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp/EMCC/posts/news11.html</p>

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	菅 大介 (Kan Daisuke) (40378881)	京都大学・化学研究所・准教授 (14301)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	岩清水 千咲 (Iwashimizu Chisaki)	京都大学・理学研究科化学専攻・博士後期課程 (14301)	

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