

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 4 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05088

研究課題名（和文）ビームロッキング電子顕微鏡分光によるドーパント周辺環境分析法の開発

研究課題名（英文）Development of dopant environment analysis method using beam-rocking transmission electron microscopy

研究代表者

大塚 真弘 (Ohtsuka, Masahiro)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・講師

研究者番号：60646529

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、透過電子顕微鏡において電子ビームをロッキングさせることで顕在化する電子チャネリング効果とそれに伴う各種分光スペクトルデータの変調パターンを利用し、機能材料に微量添加されたドーパントのサイト占有率だけでなくその微小変位や周辺構造（周辺原子配列）を可視化・定量化する方法を確立することである。

局所領域を狙ったビームロッキング計測を可能とする計測システムの最適化や動力的弾性/非弾性電子散乱理論に基づく理論計算コードの拡張により、酸化物セラミックス中におけるドーパントの微小変位や周辺原子の変位、酸素空孔の存在サイトの解析などを実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ドーパント添加は、材料機能を制御する常套手段の一つである。それ故、不純物元素がどこを占有しているか、周囲の原子配列や化学状態がどのようなになっているのかを定量的に知ることは材料機能発現を理解する上で極めて重要である。しかし、微量ドーパント近傍の母結晶の並進対称構造から外れた局所的な構造・状態変調は、回折結晶学的手法や近年発展目覚まして原子分解能走査透過電子顕微鏡分析でも容易ではない。本研究では、いくつかの実用セラミックス材料において、このようなドーパント自身やその周囲の僅かな母結晶構造からの変調を捉えることができた。いくつかの課題は残るが、本手法の発展は多くの実用機能材料分析へと寄与し得る。

研究成果の概要（英文）：This study aims to develop an analysis method to determine not only the site occupancy of dopants but also such as the small dopant displacement and the local arrangement of the neighbor atom, based on the electron channeling-enhanced spectroscopic analysis using the beam-rocking technique in transmission electron microscopy.

We have developed and optimized the beam-rocking technique focused on a few tens nanometer-scale local area, and a precise theoretical calculation simulation code based on the dynamical electron elastic/inelastic scattering theory. As a result, we successfully determined such as the small displacements of dopant atoms, the atomic arrangement of surrounding atoms, and the oxygen vacancy sites, in oxide ceramic materials.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：電子顕微鏡 電子チャネリング効果 ALCHEMI法 セラミックス ドーパント 占有サイト 原子変位 酸素空孔

1. 研究開始当初の背景

ドーパント添加は、材料機能を制御する常套手段の一つである。それ故、不純物元素がどこを占有しているか、周囲の原子配列や化学状態がどのようになっているのかを定量的に知ることは材料機能発現を理解する上で極めて重要である。近年の透過電子顕微鏡 (TEM) 計測においては、収差補正技術の発展と普及により原子分解能走査透過電子顕微鏡 (STEM) によって個々の原子コラムを直視・分析することが当たり前になりつつありある。しかしながら、この強力なナノ分析手法を用いても、微量添加されたドーパントのサイト占有率を定量的に決定するのは容易ではなく、またドーパント近傍の母結晶かの並進対称構造から外れた局所的な構造・状態変調を捉えるのは困難である。

一方研究代表者らは、STEM のようにサブミクロンサイズまで細く絞った収束電子ビームによって原子サイト毎の物性計測を行うのではなく、平行電子ビームを試料表面の固定点でロックさせるビームロック法を利用したサイト選択的分析手法に取り組んできた。この方法では電子回折条件に応じて変化する試料内での電子定在波 (ブロッホ波) をプローブとして利用するが、統計的データ解析や動力学の弾性 / 非弾性散乱理論に基づく理論計算 (動力学計算) の援用によって各種実用機能材料における微量ドーパントのサイト占有率や化学状態を堅牢かつ定量的に明らかにすることができる (Muto & Ohtsuka, PCGCM(2017); 大塚, 武藤, までりあ (2019))。

本研究の開始段階において申請者は、第一原理計算から予測されるドーパント添加による局所構造変調とビームロック法下で得た X 線イオン化チャネリング図形の動力学計算を比較した結果、ドーパント周りの局所格子歪みや酸素空孔を定性的に捉え得る可能性を示す結果を得た。それ故、次節に示す研究目的を掲げるに至った。また、ビームロック法は平行電子ビームを用いるため、電磁レンズの収差や偏向コイル制御の不完全性によるビーム位置の揺らぎの効果も含めると実効プローブ径は 400 nm 以上である。そのため、このビーム位置揺らぎを補正しながらビームロック計測を行うシステムの開発を進めてきた (大塚, 武藤, までりあ (2019))。本研究においてはこの拡張・最適化も求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、TEM において電子ビームロック法に対して得る蛍光 X 線 (EDS) や電子分光 (EELS) スペクトルの変動パターンを利用し、機能材料中のドーパント周りの短距離局所構造 (局所原子配列) やその特異な化学状態を堅牢に可視化・精密化する定量解析手法を確立することである。微量ドーパント近傍の母結晶の並進対称構造から外れた局所的な構造・状態変調は、通常の回折結晶学的手法では計測し難いものであるが、試料内部で電子チャネリング効果により生じる電子定在波がプローブとなって堅牢に捕獲する僅かな変調を「動力学の弾性 / 非弾性電子散乱理論計算による構造精密化」や「多変量スペクトル分解技術に基づくドーパントの電子状態スペクトル抽出」などを駆使して余さず可視化することを狙った。これらの最終目的は、磁性、圧電、蛍光セラミックスなどの各種実用材料の物性を司るドーパントがローカルに及ぼす影響を定量的に明らかにし、ドーパント添加指針を獲得することである。

3. 研究の方法

上記目標の実現のための大きな取り組みとしては以下のものに取り組んだ：局所領域を狙ったビームロック計測を実現する TEM ビーム制御ソフトウェアの改良及びそれを用いた最適計測条件の探索、ビームロック法下で得る EDS や EELS スペクトルデータを精密に解析・解釈するために動力学計算プログラムを高精度化、(項目 を踏まえた) 実用材料分析への本手法の適用によるドーパント周辺環境分析の試み。

4. 研究成果

(1) 局所領域を狙ったビームロック分析を行うための計測システムの改良・測定条件の最適化

既に述べたように、対物レンズの収差やビーム傾斜を行う偏向コイル連動の不完全性に起因して、ビームロック時にはビームがピボットポイントから ±100 nm 程度は揺れてしまう。そのため、図 1 に示したように HREM Research 社製 QED プラグインによってこれらによるビーム揺動を低減させながら各検出を連動制御するシステムを開発してきた。本研究の開始段階ではビーム収束角度 3 mrad 程度で直

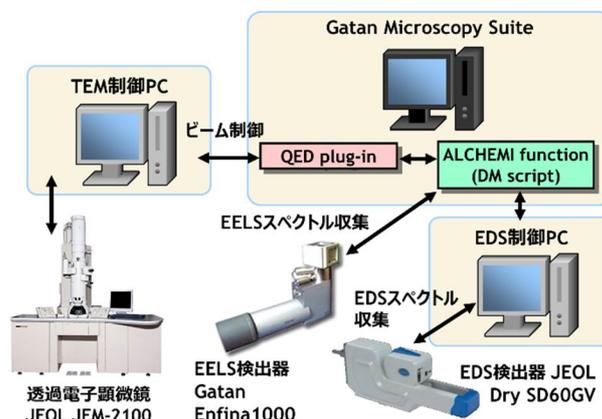


図 1: 局所領域を狙ったビームロック分析を行う計測システムの概念図。

径約 **50 nm** 程度の領域を狙った計測が可能であることがわかってきた。**BaTiO₃** や **Ca₂SnO₄** などの多結晶セラミックスを用いた計測とそれを踏まえたシステムの改良及び測定条件の最適化を行った結果、**X** 線イオン化チャネリング図形のように従来システム（収差等によるピボットポイントの揺らぎは非補正）と同等のデータが得られた。本開発システムはソフトウェア制御であるために計測速度がハードウェア制御の従来システムに劣るが、本システムで得た低サンプリング点数のデータであっても十分な精度でドーパントのサイト占有率が可能であることを確認した。いくつかの最適化の結果、熱電子銃型の電子顕微鏡において収束角度 **3 mrad** 以下で実効ビーム径 **30 nm** 程度が実現できることが明らかとなった。なお、先ほど述べたように現状の課題は計測スピードの遅さにあり、今後これを解決する効率的な計測方法の開発が求められる。

(2) 動力学的弾性 / 非弾性電子散乱理論 計算コードの拡張

ビームロッキング計測によって得る **EDS** や **EELS** データから抽出されるイオン化チャネリング図形の理論計算には動力学的散乱理論に基づく計算コードを用いる。研究代表者らはこれを実現する計算コードを独自に開発しているが（**Ohtsuka & Muto, Proc. of 18th IMC, 2014; Yamamoto, Ohtsuka et al., Journal of Power Sources, 401, 263(2018)**），電子散乱を記述する結晶のクーロンポテンシャルには中性原子のクーロンポテンシャルの重ね合わせを用いている。そのため、一部のイオン性の強い結晶においてイオン化チャネリング図形の計算結果が実験像を十分に再現しない課題があった。そこで、孤立イオンに対して計算されたクーロンポテンシャルやその中性原子のクーロンポテンシャルの混合を用いて動力学計算が可能のように計算コードを拡張した。なお、本計算コードは現在も開発途中ではあるが、近年広く流行している **Python** 言語と類似したフレキシブルなプログラミングが可能かつ高速な **Julia** 言語を用いて開発しており、将来的にはオープンソース化して広く公開する予定である（本コードは図 2 のように **Web** ブラウザ上で動作可能である）。

なお、ビームロッキングで得るチャネリング図形の計算機能は搭載していないが、電子回折像や高分解能 **TEM/STEM** 像を動力学計算する機能を国内外の研究所 / 大学 / 民間企業で広く利用されている電子顕微鏡や結晶学に関する解析ソフトウェア「**Recipro**」に瀬戸雄介博士（大阪公立大）との協力で搭載した。本成果については本研究の大目的に直接は関与していないが、本ソフトウェアのようにグラフィカル・ユーザー・インターフェースを備えたユーザー・フレンドリーなソフト開発の重要性は明らかになった。これらの経験は上述の **Julia** 言語ベースの計算コードの設計を検討する上で大きな意義があるものであった。

(3) ドーパント環境分析への応用

ここまでで開発してきた局所領域計測システムやデータ解析・解釈のために精密化した動力学計算コードを利用して、微量 **Al** 添加 **Y₂Ti₂O₇** 耐環境セラミックスコーティングや **Ca** や **Dy** などを添加した **BaTiO₃** 強誘電セラミックスを解析した。

Y₂Ti₂O₇ に関する検討は本課題開始前から継続しており、ドーパントである **Al** に隣接した **O** サイトに酸素空孔が生じる可能性が示唆されていた。第一原理計算によって予測されたドーパント周囲における局所格子歪みまで考慮して精密化した動力学計算コードでイオン化チャネリング図形を計算し、実験結果と比較検討を行った。その結果、当初予期されていた酸素空孔サイトだけでなく、ドーパント周囲の格子歪みまでも捉えることができた。従って、本研究の大目的であるドーパント周辺環境分析は凡そ達成できたと言える。

これに加えて **BaTiO₃** に添加されたドーパントの占有位置がホスト原子位置から僅かにずれる現象を捉えることを狙った解析を行った。準定量的にはそれを捉えることには成功したが、原子変位量を定量化するために行った動力学計算結果が十分に実験結果を再現しない問題が発生した。本研究で取り入れた原子のイオン性の効果を疑ったが、それだけでは解決せず、本試料においてはその他の考慮できていないパラメータが存在することが示唆された。これについては今後の更なる検討が必要である。

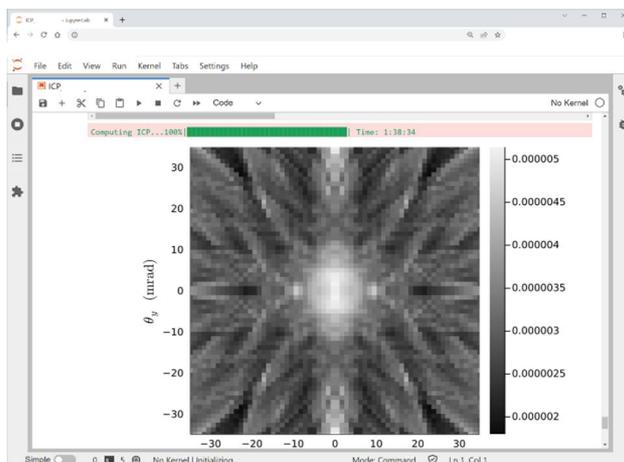


図 2：開発中の動力学計算コードの実行画面例。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Masahiro Ohtsuka, Shunsuke Muto	4. 巻 e62015
2. 論文標題 Quantitative Atomic-Site Analysis of Functional Dopants/Point Defects in Crystalline Materials by Electron-Channeling-Enhanced Microanalysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Visualized Experiments	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） 10.3791/62015	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 Masahiro Ohtsuka, Kenji Oda, Makoto Tanaka, Satoshi Kitaoka, Shunsuke Muto	4. 巻 104
2. 論文標題 2D HARECXs analysis of dopant and oxygen vacancy sites in Al doped yttrium titanate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 3760 ~ 3769
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/jace.17764	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 Yusuke Seto, Masahiro Ohtsuka	4. 巻 55
2. 論文標題 ReciPro: free and open-source multipurpose crystallographic software integrating a crystal model database and viewer, diffraction and microscopy simulators, and diffraction data analysis tools	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Crystallography	6. 最初と最後の頁 397 ~ 410
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1107/S1600576722000139	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 Akimitsu Ishizuka, Masahiro Ohtsuka, Shunsuke Muto	4. 巻 55
2. 論文標題 AutomatingALCHEM at the nano-scale using software compatible with PC-controlled transmission electron microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Crystallography	6. 最初と最後の頁 551 ~ 557
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1107/S1600576722003818	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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大塚真弘, 織田健嗣, 田中誠, 北岡諭, 武藤俊介
2. 発表標題 ビームロッキング分析によるドーパント周りの局所格子歪みと酸素欠損サイトの評価
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 忽那真也, 大塚真弘, 武藤俊介
2. 発表標題 積層セラミックスコンデンサにおけるBaTiO ₃ 中のドーパントの占有サイト評価
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 大塚真弘, 田中誠, 北岡諭, 武藤俊介
2. 発表標題 HARECX法を用いたAl添加Y ₂ Ti ₂ O ₇ におけるドーパントおよび酸素欠陥サイトの解析
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 大塚真弘, 忽那真也, 武藤俊介
2. 発表標題 HARECX法を用いたBaTiO ₃ におけるドーパント占有サイトの定量解析
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 大塚 真弘, 忽那 真也, 武藤 俊介
2. 発表標題 HARECXS法によるBaTiO3中の各種ドーパントの占有サイト解析
3. 学会等名 日本金属学会 2022年春期第170回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大塚 真弘, 忽那 真也, 武藤 俊介
2. 発表標題 HARECXS及び原子分解能STEMによるBaTiO3中のドーパント占有サイトと原子変位の解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第78回学術講演会
4. 発表年 2022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