

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286059

研究課題名(和文) In-situ波動場再構成TEM法による化学反応の可視化

研究課題名(英文) Visualization of chemical reaction at an atomic scale by in-situ wave field restoration TEM method

研究代表者

高井 義造 (Takai, Yoshizo)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30236179

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,200,000円

研究成果の概要(和文)：その場観察電子顕微鏡への応用を目指して、焦点位置をビデオレートで自動追尾できる実時間波動場再構成電子顕微鏡システムを開発した。新しいシステムでは、ビデオレートで焦点位置を追尾しながら、同時に球面収差、2回対称非点収差、3回対称非点収差、コマ収差を補正して結晶下面波動場を表示することが可能である。焦点位置追尾精度は0.3nmが実現でき、試料ドリフトのない原子拳動観察が可能になった。本手法をグラフェンを生成しているコバルト微粒子の表面観察に適用し、コバルト触媒微粒子の母格子とグラフェン格子を分離観察して、グラフェンは表面から数原子層下の結晶内に前駆体を形成して生成することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A wave-field restoration transmission electron microscope (TEM) system was newly developed for in-situ dynamic observation. In the new system, the change of focus accompanying the specimen drift was automatically corrected at a video frame rate, while performing simultaneous correction of spherical aberration, two and three fold astigmatism and coma aberration. The precision of the focus tracking was 0.3 nm, which was enough high to discuss the atomic structures in detail. This technique was applied to study the graphene synthesis by cobalt nano particles, and the matrix crystal lattice of the particle and graphene sheets were separately observed. By analyzing the atomic structures, it became clear that there was a large distortion at near the surface area, where some precursors showing dark line contrast were often observed. The dynamic observation indicates that the graphene sheets are formed not on the topmost surface of the particle, but beneath the surface by a few atomic layers.

研究分野：工学

キーワード：高分解能電子顕微鏡 波動場再構成法 その場観察 触媒反応 実時間焦点位置変調法 球面収差補正
焦点位置追尾 各種収差補正

様式 Z-19

1. 研究開始当初の背景

透過電子顕微鏡を用いたその場観察技術は、様々な物理・化学現象を原子レベルで可視化する能力をもっている。今後、その場観察技術を更に強力に後押しする技術と考えられるのが、収差補正技術である。近い将来において、反応時における個々の原子の挙動と電子状態の変化を捉えることも可能になると期待される。まさに、化学反応の原子レベルでの可視化の時代が近づきつつあるといえるであろう。

電子顕微鏡の収差の補正技術には、電子光学的補正法と、複数枚の画像を用いた波動場再構成法がある。我々は、後者の波動場再構成技術の開発に長く取り組み、電子光学的補正の完成時期を遡る6年前の1992年に、球面収差の影響を補正し原子分解能を保持したままで位相と振幅の分離観察ができる焦点位置変調電子顕微鏡法を開発した。更に、1996-2001年に、未来開拓学術研究推進事業の援助を受けて、ビデオレートで球面収差補正処理が可能な電子顕微鏡システムの開発に世界で初めて成功した。この技術には、図1の原理図に示すように、加速電圧変調による高速で高精度な焦点位置制御技術が取り入れられており、滞在時間を変化させることにより画像の積算処理を撮像媒体の受光素子自体で実行することで、ビデオレートでの球面収差補正観察を実現している。

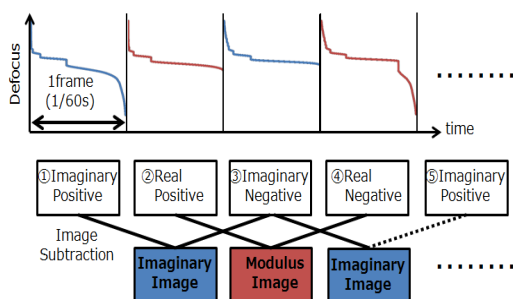


図1. 実時間波動場再構成法の原理図

2. 研究の目的

本研究では、この顕微鏡システムを改良し、他の収差系のビデオレートでの実時間補正を実現し、更に自動焦点位置追尾が可能なシステムを搭載して、化学反応の原子レベルその場観察に有効に適用できる電子顕微鏡システムを開発する。更に、開発した電子顕微鏡を用いて、コバルト系金属触媒微粒子によるグラフェン生成過程を原子レベルで解明する。

3. 研究の方法

- (1) 自動焦点位置追尾が可能な実時間波動場再構成電子顕微鏡システムの開発

化学反応の原子レベルその場観察を強力に推進する重要技術として、焦点位置の自動追尾機能があげられる。これまで、観察者がマニュアルで焦点位置を調整していた。現時点では、焦点位置を高速に自動追尾できるシステムは世の中に存在しない。

我々は、波動場再構成法において求まる実部像と虚部像を用いて、焦点位置変動による位相補正計算を計算機で実行し、焦点はずれ効果をキャンセルアウトした映像を計算機上で作り直すことを考えた。この動作をビデオレートで繰り返せば、自動焦点位置追尾システムが完成することになる。我々は、新しく開発する自動3次元追尾機能を搭載したシステムを実時間波動場再構成電子顕微鏡システムと名付けた。

- (2) 2回対称非点収差、3回対称非点収差、コマ収差の実時間同時補正

球面収差の補正技術は、原子レベルの原子構造解析には必須の技術である。我々は、図1に示した原理に基づき、高速・高精度焦点位置変調技術を用いて、球面収差を除去することに成功しているが、新たに2回対称非点収差、3回対称非点収差、コマ収差の実時間補正機能を組み込むことにした。これらの収差によって発生する位相の乱れを、計算機上で補正するソフトウェア・システムを開発することにした。

- (3) グラフェン生成の実時間無収差観察

本研究では、グラフェン生成のその場観察に、新しく開発する波動場再構成電子顕微鏡技術を適用し、グラフェン生成に係わる化学反応を原子1個1個単位で可視化し、グラフェンがどのアトミックサイトでどのように合成されているのかを解明する。

4. 研究成果

- (1) 自動焦点位置追尾可能な実時間波動場再構成電子顕微鏡システムの開発

本研究で開発した実時間波動場再構成電子顕微鏡システムの構成図を図2に示した。電子顕微鏡本体、浮遊型加速電源、関数発生器とアンプは、これまでに開発してきた実時間焦点位置変調電子顕微鏡システムのもをそのまま使用した。今回新しく取り付けしたのは汎用タイプのCCDカメラ(EMCCDカメラ)である。取り付けフランジ等は図3に示すようにすべて自作した。画像演算はコンピュータで行うこととした。

フォーカスの変調は対物レンズではなく加速電圧変調で行い、高速・高精度の変調を実現している。制御PCは関数発生器に変調波形を設定し、EMCCDカメラへの露光時間を変化させる。カメラは露光開始信号を関数発生器に送り、撮影と同期して変調信号が出力される(図1参照)。変調信号はアンプで増

幅され、浮遊型加速電源に印加される。フォーカスの変調範囲は-200nm~400nmであり、これは電圧変調幅にすると-80Vから40Vとなる。撮影画像(256×256pixel)は制御・演算PCに送られ、波動場の再構成と焦点位置追尾処理が行われる。

焦点位置追尾処理はグラフィックスボード(GTX-970)を用いて高速化を図り、ビデオレートでの処理が可能になっている。現在のシステムの時間分解能は33msecで、空間分解能は5.5nm⁻¹が達成できた。

EMCCDカメラへの露光と電子顕微鏡の加速電圧を連動させて制御し、得られた画像を解析・処理するコンピュータシステムおよびプログラムはすべて自作開発した。

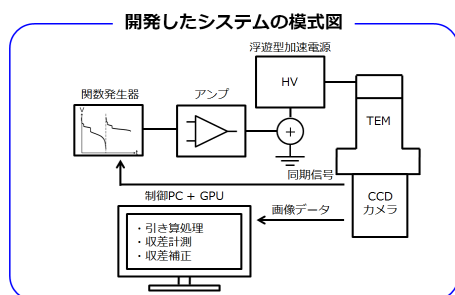


図2 自動焦点追尾機能を有する実時間波動場再構成電子顕微鏡システムの構成

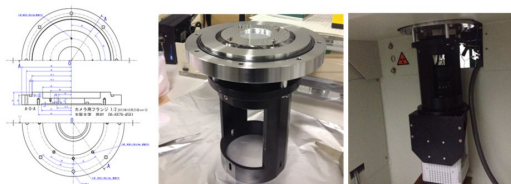


図3.自作した汎用 CCD カメラ取り付け部

図4は、開発した実時間波動場再構成電子顕微鏡システムの制御・画像解析コンピュータのGUI画面である。鏡体の制御や光学係数の計測や画像解析はすべてこのGUI画面を通して行われる。

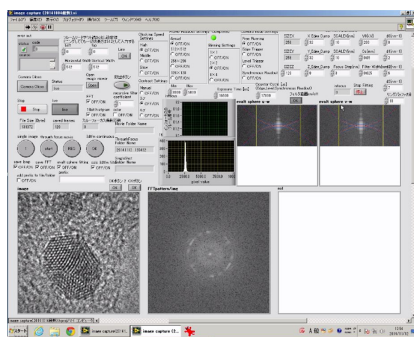


図4.制御・画像解析・処理コンピュータのGUI画面

(2)自動焦点追尾アルゴリズムの提案と実証
電子顕微鏡観察において焦点位置を正しく設定することは極めて重要な技術項目である。しかしながら、これまでの観察における焦点位置調整は、観察者のマニュアル操作で行われる場合がほとんどで、デジタルカメラのような自動焦点機能はなかった。我々は波動場がビデオレートで求まっている特長を最大限に活かして、以下に示すような焦点位置追尾方式を提案した。

実時間焦点位置変調電子顕微鏡法によりビデオレートで波動場(実部像と虚部像)を得る。

フーリエ空間での演算処理を行い、実部像のThonダイアグラムを求め、そのパターンの対称位置からインフォーカスを検出し、現在の再構成フォーカス位置と合焦点位置のズレを計測する。

計測した焦点外れ量によって発生している位相シフト量を計算し、補正して合焦点位置における波動場、すなわち結晶下面波動場を求める。

このプロセスをビデオレート毎に繰り返して、自動焦点位置追尾をした合焦点位置の波動場を出力する。

以上の繰り返しで、自動焦点位置追尾が正しく機能していることを確認した。

(3)自動焦点位置追尾機能の実証

図5に自動焦点位置追尾が正しく行えているかどうかを検証する実験を行った結果を示した。画像には観察中に自然に発生したZ方向ドリフト(焦点位置のズレ)が発生している。T=0ではインフォーカス位置にあって、どちらも同様のコントラストが表れている。時間が経つと自動焦点位置追尾を行わない場合は、フォーカスが外れ、パワースペクトルにリングパターンが表れている。一方、自動焦点位置追尾を行った方では時間がたってもリング状パターンは現れず、インフォーカスでの波動場が再生できていることが分かる。すなわち、正しく焦点位置のズレを連続的にビデオレートで補正できている(追尾できている)事を示している。

このような補正をリアルタイムで行うために、グラフィックスボードを用いた処理の高速化を行い、すべての処理が20ミリ秒程度で行えるようにした。

以上により、ビデオレートで焦点位置を連続的に追尾できる世界初の実時間波動場再構成電子顕微鏡システムを完成させた。

(4)自動焦点位置追尾精度と追尾可能範囲の計測

自動焦点位置追尾精度と追尾可能範囲についての評価を行った。図6(a)は、開発したシステムを用いて計測した、フォーカス外

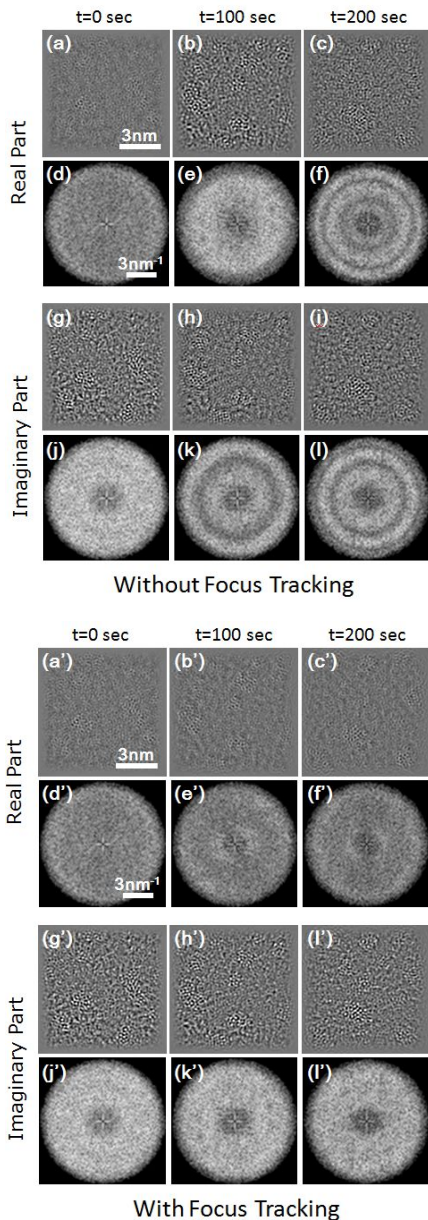
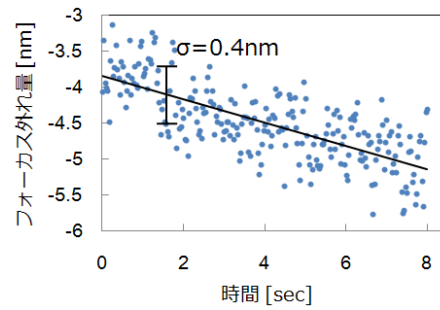


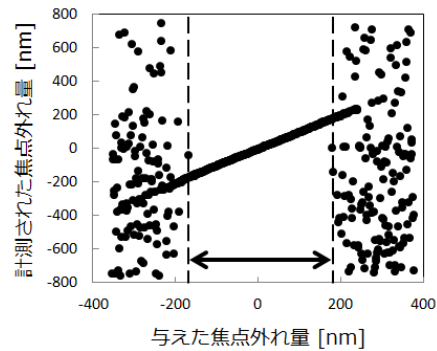
図5 自動焦点位置追尾機能の実証

れ量の時間変化を示している。フォーカス外れは試料の自然なドリフトによって生じた。図6(a)に示すように、フォーカス外れ量の決定精度は±0.3nmであることが分かった。現在のシステムの精度は原子レベル構造解析に十分高いものである。

図6(b)に自動焦点位置追尾の追尾可能範囲の評価を行った結果を示す。この結果からz軸ドリフトの追尾可能範囲は-150nmから150nm程度である。この値は通常のTEM観察では十分な値であるが、将来的にはフォーカス外れ量を対物レンズ電流値にフィードバックさせれば、この適用可能範囲を超えるようなZ軸ドリフトも追従することができる。



(a) 自動焦点位置追尾精度

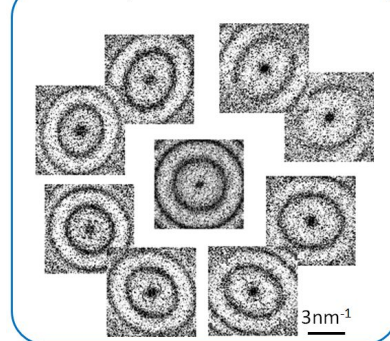


(b) 追尾可能範囲の計測

図6 自動焦点位置追尾機能の評価

(5) 球面収差、軸上2回対称非点収差、3回対称非点収差、コマ収差の同時補正

球面収差，軸上2回非点収差補正



球面収差，軸上2回非点収，
コマ・3回非点収差補正

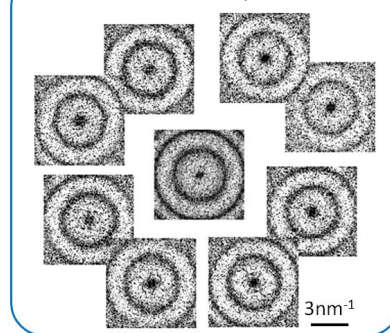
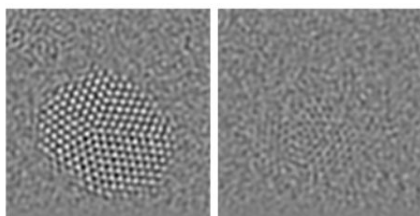


図7 (a)球面収差・軸上2回非点収差の補正、(b)コマ収差と3回非点収差を追加補正

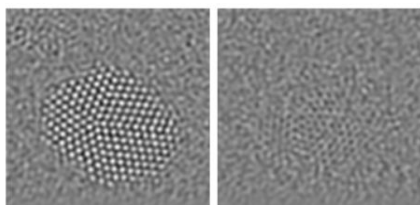
球面収差と軸上 2 回対称非点収差に加えて 3 回対称非点収差やコマ収差も高分解能電子顕微鏡像に悪影響を与えている。

図 7 (a)は、軸上 2 回対称非点収差と球面収差を補正した場合のディフラクトグラム・タブローである。(a)ではコマ収差と 3 回対称非点収差の影響が残存しているためパワースペクトルが歪んでいる。図 7 (b)はあらかじめ計測した 3 回非点収差とコマ収差を補正したディフラクトグラム・タブローである。どの方位に傾けても中心対称のリングパターンを示しており、3 回非点収差とコマ収差の同時補正が実行できていることがわかる。併せて合焦点位置が追尾できることから、ビデオレートでの無収差波動場再構成電子顕微鏡システムが完成したといえる。

図 8 は、多重双晶粒子を観察した結果である。4 つの収差を同時に補正することで、表面や結晶界面において格子点の見え方が改善されているのが分かる。また、実部像においてコントラストがほぼ消失していることから、結晶質を含む状況においても焦点追尾が正しく行われていることを示している。



(a) 球面収差と軸上 2 回対称非点収差補正



(b) 球面収差、軸上 2 回対称非点収差、3 回対称非点収差、コマ収差の補正

図 8 多重双晶粒子の虚部像と実部像

(6)コバルト触媒粒子表面からのグラフェン生成のその場 TEM 観察

図 9 に示すように、グラフェンは触媒微粒子の最表面で合成されるのではなく、触媒微粒子表面から数原子層下の領域で形成されていた。図 9 は、実線で示した矢印の所にグラフェンの前駆体が形成されており、これが摩擦力を伴いながら不規則的に結晶表面に排出されていく様子を動的に捉える事に成功した(未発表)。不規則的な動きから、グラフェンは結晶内部で合成されていると判

断することができる。

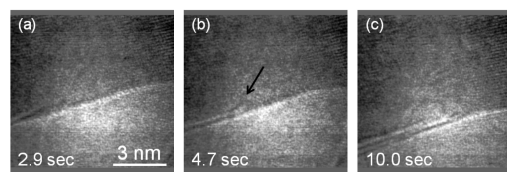


図 9 グラフェン生成のその場 TEM 観察

図 10 は、グラフェン生成領域における Co3C 格子とグラフェンの原子層を波動場再構成法により分離観察した結果である。触媒粒子の母格子は、表面付近において顕著に歪んでいる。虚部像に現れたグラフェンの格子は母格子の歪んだ領域に現れている。グラフェンが粒子の最表面から数層の領域で合成されていることが結論できる。

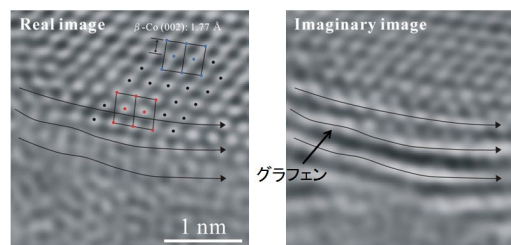


図 10 母格子とグラフェンの分離再生

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- 1 T. Tamura, Y. Kimura and Y. Takai, Development of a Defocus Modulation Transmission Electron Microscope System for In-situ High Resolution Observation, 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ' 15 (ALC'15), 査読有、1 巻 (2015) , 60-61
- 2 M. Inamori, Y. Kimura and Y. Takai, Precise Measurement of Specimen Height by 3 Dimensional Fourier Filtering Method, 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ' 15 (ALC'15), 査読有、1 巻 (2015) , 62-63
- 3 K. Nose, T. Kishi, Y. Ozeki, Y. Kanematsu, H. Tanaka, K. Fukui, Y. Takai and K. Itoh, Stimulated Raman Spectral Microscope using Synchronized Er- and Yb-fiber lasers, Jpn. J. Appl. Phys. 53, No. 5, (2014)

- 052401
- 4 K. Nose, Y. Ozeki, Y. Kanematsu, Y. Takai and K. Itoh, RF Spectral Modulation Caused by Delayed Interface and Photodetection of Optical Noise, *Optical Review* 21, No. 4, (2014) 425-428
 - 5 R. Sagawa, K. Kurushima, Y. Otsuka and Y. Takai, Cross-sectional transmission electron microscopy observation of sub-nano-sized molybdenum carbide crystals in carbon nanotubes, *Microscopy* 62, (2013) 405-410
 - 6 R. Sagawa, W. Togashi, T. Akita, and Y. Takai, A new type of molybdenum oxide crystal encapsulated inside a single-walled carbon nanotube, *Microscopy* 62, (2013) 271-282
 - 7 T. Kogure, K. Mori, V.A. Drits, and Y. Takai, Structure of prismatic halloysite, *American Mineralogist* 98, (2013) 1008-1016
 - 8 T. Tamura and Y. Takai, In-situ HRTEM Observation of Graphene Growth Catalyzed by Cobalt Nanoparticles, 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13 (ALC'13), 査読有、1巻(2013), 05P46

〔学会発表〕(計12件)

- 1 高井義造、田村孝弘、木村吉秀、実時間波動場再構成電子顕微鏡システムの開発、日本顕微鏡学会第72回学術講演会、2016.6.14-16、宮城県仙台市
- 2 田村孝弘、木村吉秀、高井義造、無収差観察が可能な実時間波動場再構成電子顕微鏡システムの開発、日本顕微鏡学会第72回学術講演会、2016.6.14-16、宮城県仙台市
- 3 高井義造、透過電子顕微鏡像の概要と基礎、Satellite Tutorial for ALC'15, 日本学術振興会141委員会、2016.4.21、東京都千代田区(招待講演)
- 4 田村孝弘、木村吉秀、高井義造、焦点追尾が可能な実時間波動場再構成電子顕微鏡システムの開発、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016.3.19-22、東京都目黒区(招待講演)
- 5 田村孝弘、木村吉秀、高井義造、焦点追尾機能を有する変調電子顕微鏡システムの開発、第76回応用物理学会秋季学術講演会(招待講演)、2015.9.13-16、愛知県名古屋市
- 6 渡邊友加里、木村吉秀、高井義造、透過

- 電子顕微鏡における無収差結像に関する予備的検討、日本顕微鏡学会第70回学術講演会、2014.5.11-13、千葉県千葉市
- 7 稲盛真幸、木村吉秀、高井義造、三次元フーリエフィルタリング法を利用した試料高さ位置の精密測定、日本顕微鏡学会第70回学術講演会、2014.5.11-13、千葉県千葉市
- 8 田村孝弘、高井義造、コバルト微粒子を用いたグラフェン生成過程の原子レベルその場観察、第74回応用物理学会秋季学術講演会、2013.9.16-20、京都府京田辺市
- 9 佐川隆亮、久留島康輔、大塚祐二、高井義造、カーボンナノチューブに内包された酸化モリブデン結晶の相変化、日本顕微鏡学会第69回学術講演会、2013.5.20-22、大阪府吹田市
- 10 森潔史、木暮敏博、木村吉秀、高井義造、ハロイサイトの電子線照射損傷の定量的評価、日本顕微鏡学会第69回学術講演会、2013.5.20-22、大阪府吹田市
- 11 田村孝弘、高井義造、コバルト微粒子を用いたグラフェン生成過程の原子レベルその場観察、日本顕微鏡学会第69回学術講演会、2013.5.20-22、大阪府吹田市
- 12 木村吉秀、電子顕微鏡における直接電子入射 CCD 撮像、日本顕微鏡学会第69回学術講演会、2013.5.20-22、大阪府吹田市(招待講演)

〔図書〕(計1件)

- 1 高井義造、マイクロビームアナリシス・ハンドブック、日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会、(2014)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www-atom.mls.eng.osaka-u.ac.jp/jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高井 義造 (TAKAI YOSHIZO)
大阪大学・工学研究科・教授
研究者番号：30236179

(2) 研究分担者

木村 吉秀 (KIMURA YOSHIHIDE)
大阪大学・工学研究科・准教授
研究者番号：70221215