

# 研究報告書

## 「原子分解能電磁場計測電子顕微鏡法の開発と材料相界面研究への応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 12 月～平成 27 年 3 月

研究者: 柴田 直哉

### 1. 研究のねらい

本研究では、原子分解能走査型透過電子顕微鏡(STEM)をベースとして、サブ Å レベルに絞り込んだ電子線と試料との相互作用を高度に計測することにより、原子レベルの電磁場分布をダイレクトに計測する手法を開発し、相界面制御型のエネルギー関連材料、デバイス研究開発に応用することを目指す。

近年、材料相界面を原子スケールから積極的に制御し、太陽電池、熱電変換材料、蓄電池、圧電体、触媒、パワーデバイス等のエネルギー材料の特性向上を目指した研究が精力的に行われている。中でも、相界面を原子レベルで制御する界面ドーピング制御、界面ダイポール制御、極性界面制御、強誘電体界面制御などの手法が注目されている。これらの相界面制御は、界面におけるポテンシャル構造及びそれに伴う電磁場を原子スケールから制御し、特異な界面機能を発揮させることに主眼が置かれている。しかし、現状のナノ計測手法では相界面におけるポテンシャル構造や電磁場変化を局所的に捉えることは極めて難しく、的確な界面制御が行えているのかを直接評価することは困難であると言わざるを得ない。そこで本研究では、近年高分解能化が目覚ましい収差補正 STEM 法を用いて、STEM 信号検出系を高度に再構築することによって、微小な電子線と試料内部の電磁場との相互作用を高精度に計測する手法を開発する。これにより、材料相界面近傍のポテンシャル構造及び電磁場変化をその原子構造と直接対比させて議論できる次世代の界面ナノ計測手法を開発する。更に、本手法を実際のエネルギー材料・デバイス界面解析に応用することによって、相界面機能特性発現メカニズムの解明と新規エネルギー材料創出に資する原子スケールからの相界面制御指針の構築を最終的な目標とする。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では、まず前半期に電池材料、磁性材料、パワーデバイスなどの材料相界面解析に資する原子分解能電磁場計測電子顕微鏡法を開発し、後半期にこの手法を積極的に利用した材料相界面応用研究を行った。前半期には原子分解能電磁場計測電子顕微鏡法を実現するための多分割 STEM 検出器を開発し、世界で初めて原子レベルの電場観察が可能であることを実証した (N. Shibata et al., Nature Phys., 2012)。また、本手法の理論解析、モデル実験を行うことにより、実際の材料相界面研究に応用できるレベルにまで高度化を行った。さらに、研究の後半期には、高効率エネルギー変換に資する様々な材料相界面問題に本手法を積極的に利用した。その結果、本手法は強誘電体局所電場構造解析、ヘテロ界面デバイス局所電荷密度分布解析、pn 接合界面内蔵電場解析、磁性材料ドメイン構造観察、

スキルミオン直接観察等、様々なエネルギー材料・デバイス解析にこれまでの STEM では得られなかった新規且つ重要な情報を与えることが明らかとなった。本研究により、世界に先駆けてエネルギー相界面の局所電磁場計測法の開発に成功するとともに、その真価を実際の材料相界面研究を通じて実証し、材料開発分野を計測から強力にバックアップする道筋を明確に示した。また、本手法を単なる個別研究、特殊手法に留めることなく世界中に広く普及することを目指し、国内電子顕微鏡メーカーと密に連携することにより製品化する道筋をつけた。

## (2) 詳細

### 研究項目 1 「超高感度・超高精度電磁場計測用 STEM 検出器の開発」

本項目では、図 1 に模式的に示す多分割型 STEM 検出器の開発を行った。本検出器を実際の顕微鏡本体に装着し、その性能を評価した。その結果、各分割セグメントからの像だけではなく、各分割セグメントの加減剰余による像形成が可能であり、現時点で最大 48 原子分解能 STEM 像を同時表示できる性能を有することがわかった (図 2)。また、BF 領域と ABF 領域の像の差分像を形成することにより、軽元素コントラストを選択的に増強する enhanced ABF (eABF) 法の開発にも成功した (S. D. Findlay et al., Ultramicroscopy, 2014)。また、多分割検出器を用いた微分位相コントラスト法により原子レベルの電場直接観察 (図 3) に世界で初めて成功した (N. Shibata et al., Nature Phys., 2012)。

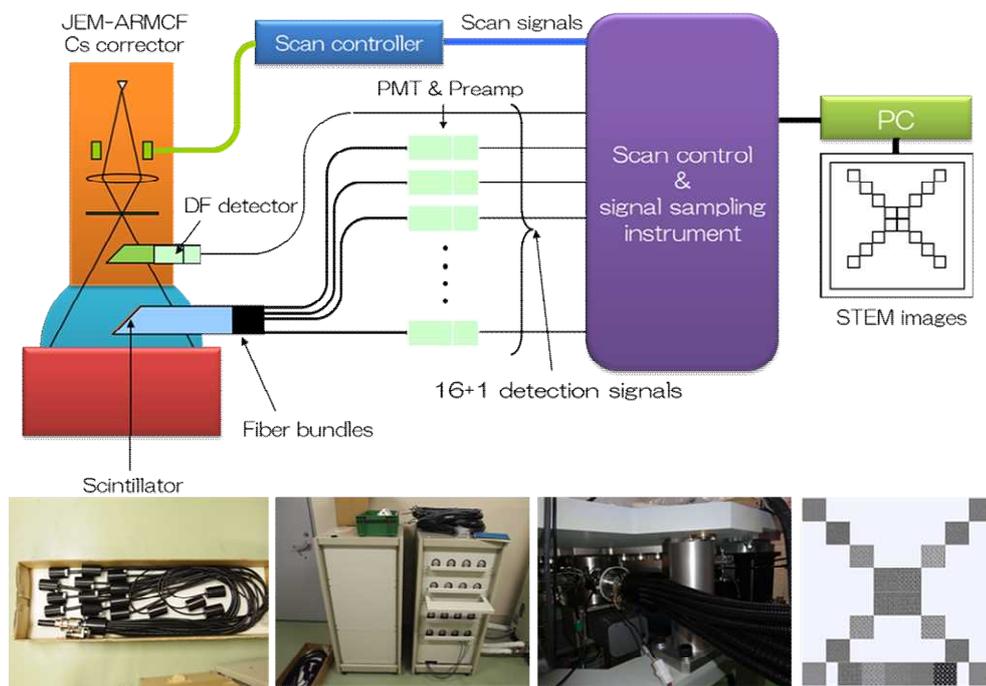


図1:本研究で開発した多分割STEM検出器システムの模式図

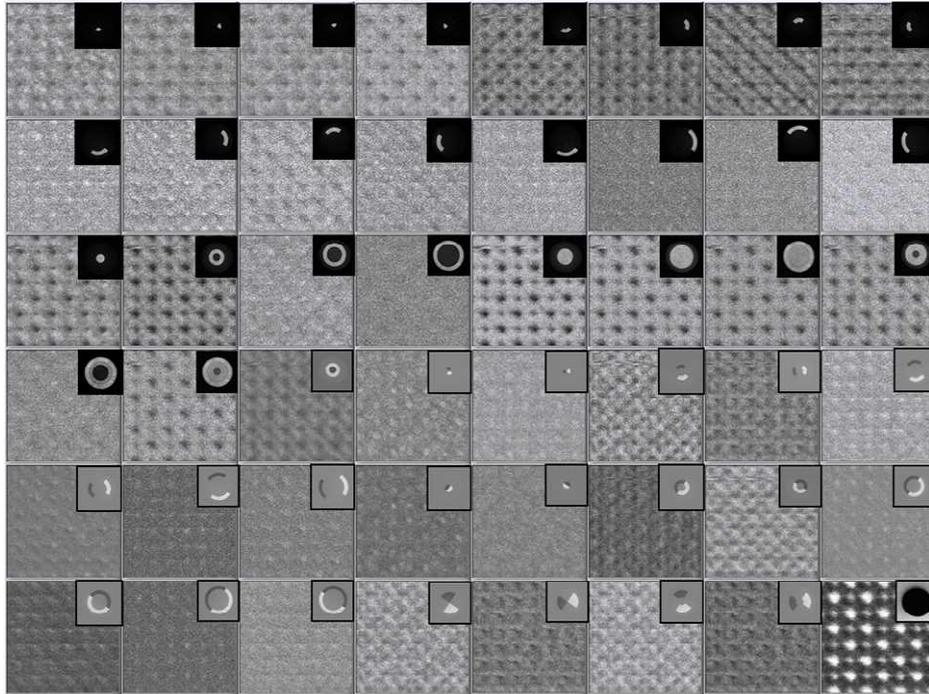


図2: SrTiO<sub>3</sub>単結晶を[001]方向から同時観察した原子分解能像

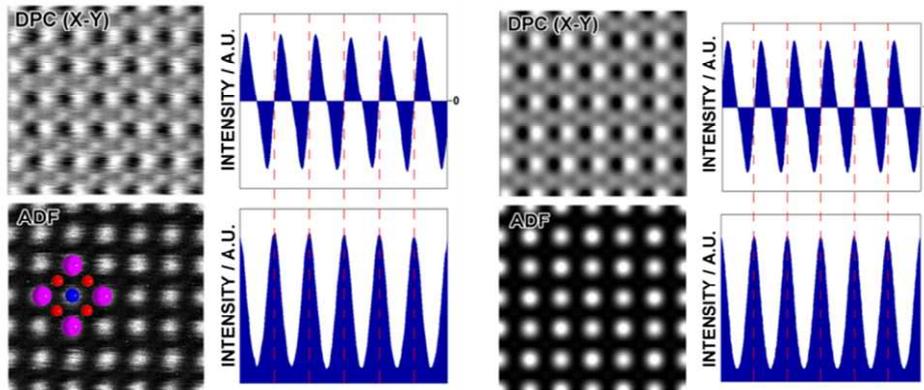


図3: 原子分解能微分位相コントラストSTEM法によるSrTiO<sub>3</sub>の観察結果(左)及びシミュレーション結果(右)

### 研究項目 2 「原子分解能電磁場計測 STEM の理論開拓」

本項目では、主にマルチスライス法を用いた STEM 像理論計算を行うことにより、原子分解能電場計測理論の確立した。試料が非常に薄い弱位相物体近似下では、多分割検出器を用いた微分位相コントラスト法で検出できる電場は電荷移動の効果にまで敏感であることを証明した。また、微分位相コントラストから電場の定量評価を行うための手法を確立した。

### 研究項目 3 「収差補正 STEM の超安定化」

本項目では、原子分解能電場計測のための収差補正 STEM 安定化及び最適化を行った。

その結果、微分位相コントラスト法に最適なレンズ条件の抽出に成功し、微弱な電場信号（～0.1MV/cm 以下）の検出にも成功している。

#### 研究項目 4「モデル材料界面の作製と単一界面機能評価」

本項目では、モデル材料界面を作製し、本研究で開発した手法を用いた局所電磁場計測評価を行った。その結果、BaTiO<sub>3</sub>やLiTaO<sub>3</sub>などの強誘電体ドメイン界面における特異な電場分布および電荷分布を可視化することに成功した。

#### 研究項目 5「原子分解能電磁場計測 STEM の材料相界面研究応用」

本項目では、本研究で開発した手法を材料相界面研究へ積極的に応用することにより、本手法の真価を検証するとともに、材料相界面制御において重要な局所構造情報の抽出に挑戦した。その結果、ヘテロ界面デバイスの局所電荷密度分布解析、pn 接合界面の内蔵電場の可視化・定量評価、磁性材料ドメイン構造観察、スキルミオン直接観察などに成功した。これらの研究は企業・他研究所などとの共同研究として現在も進行中であり、材料プロセスにフィードバックすることにより材料相界面制御指針を与えている。

### 3. 今後の展開

本研究では、原子分解能での電磁場計測を実現する電子顕微鏡の開発をめざし、その要素技術として、多分割STEM検出器の開発に成功した。この多分割検出器を用いた微分位相コントラスト法により、材料相界面近傍の電磁場情報をマイクロに捉えることに成功した。今後、この手法を更に様々な材料相界面研究に応用することにより、材料相界面における諸現象の根本理解に資することが期待できる。しかし、本開発では研究期間及び予算の制限により検出器側の開発に特化せざるを得ず、顕微鏡本体そのものの開発・改造の必要性には敢えて目をつぶらざるを得なかった。今後は本開発での成功をバネに、顕微鏡本体の抜本的見直し・開発・最適化を行い、世界に類をみない原子分解能電磁場計測電子顕微鏡システムへと更なる飛躍を図りたい。

### 4. 評価

#### (1)自己評価

本研究は、材料相界面評価のための原子分解能電磁場計測電子顕微鏡法の開発とその応用を目的としており、最大の難関である原子分解能電磁場計測電子顕微鏡法のための新規多分割検出器開発に成功したことは非常に評価できると考えている。このような検出器は世界的にも例がなく、極めて画期的な開発であると考えられる。また、研究期間後半期には本手法を材料相界面研究に応用し、強誘電体界面電場構造観察、デバイス界面 2 次元電子ガス観察、pn 接合内蔵電場観察、スキルミオン直接観察、磁性体ドメイン観察などのエネルギー材料相界面解析に極めて有効であることを実証できた。さらに、研究期間内に本多分割検出器の市場投入への道が明確に開けたことは当初予想した以上の成果であると考えられる。今後、本手法を用いることにより、国内はもとより世界中のエネルギー材料相界面研究が大きく進展することが期待できる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、さきがけ研究会、及び年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

界面を見る新しい評価技術・分析技術としては非常にユニークな装置・手法を開発し、相界面機能特性発現メカニズムの解明に繋がる電場の可視化を実現した取り組みは高く評価できます。

本領域の趣旨に照らして、直接的なエネルギー高効率利用と言う観点では評価が難しいですが、当初のさきがけ研究の課題、また間接的かつ基盤的な観点で本領域の趣旨を十二分に達成したと考えます。

特に、走査型透過電子顕微鏡を改良して原子分解能レベルで、世界に先駆けて材料内部の局所電磁場計測法を直接評価する新しい技術を開発したことは、新規エネルギー材料創出に資する原子スケールからの相界面制御指針を与えられる技術と解析装置を開発したことに等しく、最先端研究と多くの研究開発時の課題解決とをつなぐ大きな成果であると考えられます。また、実際に、強誘電体局所電場構造解析、ヘテロ界面デバイス局所電荷密度分布解析、pn 接合界面内蔵電場解析、磁性材料ドメイン構造観察、スキルミオン直接観察等、様々なエネルギー材料・デバイス解析において新規且つ重要な情報を与えたことも特筆すべき成果です。

これらことはプレスリリースや数多くの招待講演・論文発表等の外部発表にも現れています。

更に、本手法は製品化が進んでおり、単なる個別研究、特殊手法に留めることなく、世界中に広く普及することを目指したことは、社会実装と言う観点からも高く評価できるとともに、本手法の適用範囲はエネルギー分野以外にも大変広いことに鑑みれば、相界面研究のみならず科学技術全体への貢献度は非常に高いものと考えられます。

今後は、本領域で得た研究者間のネットワーク等を活用しつつ、さらに踏み込んで観察結果から材料設計への方向性を議論するなど、モデル界面測定から実用界面への研究展開を進められることを期待します。

また、本さきがけの発展として、原子レベルの磁場検出という新しい着想と実現へのチャレンジを、先端計測分析技術・機器開発プログラムの採択を契機にしてさらに発展されることを期待します。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. T.-Y. Chang, Y. Tanaka, R. Ishikawa, K. Toyoura, K. Matsunaga, Y. Ikuhara and N. Shibata, "Direct imaging of Pt single atoms adsorbed on TiO<sub>2</sub> (110) surfaces," *Nano Lett.*, **14**, 134–138 (2014).
2. S.D. Findlay, Y. Kohno, L.A. Cardamone, Y. Ikuhara and N. Shibata, "Enhanced light element imaging in atomic resolution scanning transmission electron microscopy," *Ultramicroscopy*, **136**, 31–41 (2014).
3. I. Sugiyama, N. Shibata, ZC. Wang, S. Kobayashi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara,

<p>“Ferromagnetic dislocations in antiferromagnetic NiO,” <i>Nature Nanotech.</i>, <b>8</b>, 266–270 (2013).</p>
<p>4. R. Ishikawa, <u>N. Shibata</u>, F. Oba, T. Taniguchi, S.D. Findlay, I. Tanaka and Y. Ikuhara, “Functional complex point-defect structure in a huge-size-mismatch system,” <i>Phys. Rev. Lett.</i>, <b>110</b>, 065504 (2013).</p>
<p>5. <u>N. Shibata</u>, S.D. Findlay, Y. Kohno, H. Sawada, Y. Kondo and Y. Ikuhara, “Differential phase-contrast microscopy at atomic resolution,” <i>Nature Phys.</i>, <b>8</b>, 611–615 (2012).</p>

(2)特許出願

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主な招待講演

1. N. Shibata, 18<sup>th</sup> international microscopy congress, Prague, Czech Republic, 2014.9.10.
2. N. Shibata, S.D. Findlay and Y. Ikuhara, Microscopy and Microanalysis 2014, Hartford, Connecticut, U.S.A., 2014. 8.5
3. N. Shibata, IWOX-IX, Tahoe city, CA, U.S.A., 2014.1.10.
4. N. Shibata, S.D. Findlay and Y. Ikuhara, FEMMS 2013, Lorne, Australia, 2013. 9. 11.
5. N. Shibata, S.D. Findlay and Y. Ikuhara, iib2013, Halkidiki, Greece, 2013.6.27.
6. N. Shibata, PACRIM 10, Coronado, U.S.A., 2013.6.6.

受賞

1. 柴田直哉 第15回サー・マーティンウッド賞 ミレニアムサイエンスフォーラム 2013.11.13.
2. 柴田直哉 第六回 風戸賞、公益財団法人風戸研究奨励会 2013.2.23.
3. 柴田直哉 平成24年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手研究者賞 2012.4.17.

解説

1. 柴田直哉, S.D. Findlay, 幾原雄一「低角散乱電子を用いた軽元素の実空間観察」日本結晶学会誌, **55**, 362–368 (2013).
2. 柴田直哉, 幾原雄一「STEM による材料界面の原子レベル観察」表面科学, **34**, 253–258 (2013).
3. 柴田直哉, S.D. Findlay, 幾原雄一「電子顕微鏡による原子レベルの電場観察」固体物理, **48**, 55–63 (2013).
4. 柴田直哉, S.D. Findlay, 幾原雄一「原子レベルの電場観察」セラミックス, **48**, 128–130(2013).
5. 柴田直哉「多分割検出による原子分解能 STEM の新しい展開」顕微鏡, **47**, 157–162 (2012).

主な新聞報道

1. 「電子顕微鏡 精度で世界一」日本経済新聞 夕刊第一面 2014.9.3.
2. 「白金触媒の性能保つ方法発見」日本経済新聞 2014.1.7.
3. 「酸化ニッケルを磁石に」日刊工業新聞 2013.3.25.

4. 「原子レベルの電場観察」日経産業新聞 2012.6.27.
5. 「原子レベルの電場観察」日刊工業新聞 2012.6.25.

## 6. その他関連の情報

### (1) 新たに構築した研究ネットワーク

相手先分類	相手先名称	形態	概要
企業	トヨタ自動車	共同研究	デバイス界面解析
研究所	JFCC	共同研究	デバイス界面解析
企業	古河電工	共同研究	デバイス界面解析
領域内(さきがけ)	喜多浩之	共同研究	デバイス界面解析

### (2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

本研究の前半期は材料相界面評価のための新規計測手法開発に注力し一定の成果を得ることができたが、特に後半期にこの手法を材料相界面研究に活かしていく上で多くの助言を頂いた。具体的には、いくつかの有力な応用研究トピックス、共同研究者等を御紹介頂き、本計測手法の応用範囲が格段に広がったと感じている。

### (3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

通常、世界を先導するトップレベルの研究開発と実社会での実用化の間には大きなギャップやタイムラグがつきものであるが、その隔たりを如何に埋めていくのかに関して今まで以上に自覚的且つ具体的に考える機会を頂いた。その結果、研究期間内に本研究で開発した新計測手法の実用化・市場投入の目途が立ったことは大きな経験となった。