

ナノマテリアル開発のための 超顕微鏡解析共用拠点(九州大学)

松村 晶^{*1)} 村上恭和^{*1)} 波多 聡^{**} 安田和弘^{*2)} 工藤昌輝^{***1)}
 福永裕美^{***1)} 阿内三成^{***1)} 鳥山誉亮^{***2)} 前野宏志^{***3)}

1. 九州大学超顕微解析研究センターでの共同利用

九州大学では微細構造解析プラットフォーム事業を、同学の学内共同利用施設である超顕微解析研究センター⁽¹⁾で実施している。同センターは超高圧電子顕微鏡を学内共同利用に供するために1975年に開設された超高圧電子顕微鏡室を前身にしており、開設当初から課金制度による共同利用を積極的に進めて約半世紀近くにわたって様々な分野の研究に利用されてきている。2002年には文部科学省の「ナノテクノロジー総合支援事業」の実施機関に採択されて学外の研究者にも利用される施設となり、その後も「先端研究施設共用イノベーション創出事業」、さらに2012年からの「ナノテクノロジー・プラットフォーム事業」の「微細構造解析プラットフォーム」に引き継がれて、広く産官学のナノテクノロジー研究支援と共同研究を展開している⁽²⁾。加えて、同センターは産学連携推進のために2005年度から九州大学学術研究都市推進機構の協力の下に「先端電子顕微鏡フォーラム」⁽³⁾を独自の事業として運営し、企業研究に向けたユニークな会員制の共用サービスを行っている。また「アトミックスケール電磁場解析プラットフォーム」⁽⁴⁾にも参画して、電子線ホログラフィー研究に特化した機器共用と共に解析技術の高度化に努めている。

同センターに設置されて学内外の研究者に共同利用されている装置群を表1に示す。微細構造解析プラットフォームでは、これらの各種電子顕微鏡やその観察に必要な試料作製装

置などを学外の研究者に利用開放するだけでなく、学内の様々な部局に所属する研究者、本事業に専任の博士研究員やテクニカルスタッフが、利用者の研究目的に即して多様な物質・材料のナノ構造解析・状態解析研究の計画から実施、データ解析に至るまでの研究支援を積極的に行っている。外部研究者の利用形態としては、技術相談、設備利用、共同研究に分けられる。「技術相談」は課題を実施する前の打ち合わせであり、企業での製品開発や教員経験を有するコーディネーターを中心にして、利用者の希望を伺って適切な解決方法を探りながら実験計画を企画するとともに、学内の教員や研究者が具体的な実験内容について助言や検討を無償で行っている。利用者はその後利用申請を行い課題の実施に至る。「設備利用」と「共同研究」は、研究の主体が利用者にある場合と、その発展的な形態として九大のメンバーが得意とする特徴的な解析方法等も応用して利用者と密接に研究を展開する場合に相当する。電子顕微鏡解析法の理解を広めかつ実質的な研究効率と研究レベルを高めるために、本学では利用者が現場に来て我々と一緒に実験を行うことを原則としており、いわゆる「技術代行」は行っていない。初めての利用者には、研究の可能性を探るための無償での試行的利用制度もある。

このような装置利用と研究支援だけでなく、ユーザーへの電子顕微鏡関連の最新技術や研究動向に関する情報提供と課題・問題点の共有のために、HVEM研究会やセミナーを年間通して実施している。さらに、物質のナノ構造評価に従事できる技術者・研究者の育成を目指して、学外の研究者、大

* 九州大学工学研究院；1)教授 2)准教授(〒819-0395 福岡市西区元岡744)

** 九州大学総合理工学研究院；教授

*** 九州大学超顕微解析研究センター；1)学術研究員 2)テクニカルスタッフ 3)技術職員

Kyushu University Ultramicroscopy Platform for Nanomaterial Developing; Syo Matsumura*, Yasukazu Murakami*, Satoshi Hata**, Kazuhiro Yasuda*, Masaki Kudo***, Yumi Fukunaga***, Mitsunari Auch***, Takaaki Toriyama***, Hiroshi Maeno*** (*Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka. **Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka. ***The Ultramicroscopy Research Center, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: *high voltage electron microscopy, transition edge sensor microcalorimetry, aberration corrected scanning transmission electron microscopy, X-ray energy dispersive spectroscopy, electron energy loss spectroscopy, nonlocal principal component analysis, nanoparticle, catalyst, boron-doped diamond, intermetallic compound*

2019年9月17日受理[doi:10.2320/materia.58.746]

表1 九州大学での共同利用電子顕微鏡.

装置区分	型式	加速電圧[kV]	仕様
HVEM	JEM-1300NEF	400~1250	Ω フィルター, XEDS
収差補正 TEM-STEM	JEM-ARM200CF JEM-ARM200F JEM-ARM200F*	30, 60, 80, 120, 200 60, 80, 120, 200 120, 200	照射系/結像系収差補正, XEDS, GIF966 照射系/結像系収差補正, XEDS, GIF965 照射系収差補正, XEDS
ホログラフィー TEM	HF-3300X	100~300	2重バイプリズム, GIF
分析 TEM-STEM	JEM-3200FSK TECNAI G2-F20 TECNAI G2-20	300 100~200 100~200	Ω フィルター, XEDS ローレンツレンズ, XEDS XEDS
汎用 TEM	JEM-2100HC JEM-2000EX	100~200 80~200	
分析 SEM	ULTRA 55	0.1~30	XEDS(TES, SDD)
FIB-SEM	MI4000L Quanta 3D 200i	0.1~30 0.2~30	立体組織解析用直行型

* 総合理工学研究院が管理

学院学生も参加可能な研修会を年間を通して実施している。研修会は1回あたりの人数を10名以下として、講義と実機での実習を組み合わせる数日間にかけて行っている。透過電子顕微鏡(TEM, Transmission Electron Microscope)を初めて扱おうとする初心者向けのTEM研修入門・初級コースと、高分解能電子顕微鏡法やトモグラフィー法など特定の技法に特化した中級コースの2つのコースを設けている。2018年度は、入門・初級コースは合計24回、その中で英語によるものを4回実施した。中級コースは7テーマについてそれぞれ1回ずつ開催した。これらの受講生は総勢で354名に達した。

2. 九州大学の特徴的な装置

表1に示した装置の中から特徴あるものを以下に簡単にご紹介する。一般に最高加速電圧が1 MV以上のTEMを超高圧電子顕微鏡(HVEM, High Voltage Electron Microscope)と呼んでいるが、図1に示すJEM-1300NEFは、インコラム型の Ω 型電子エネルギーフィルターを鏡体の中に装着した世界でもユニークなHVEMであり⁽⁵⁾⁽⁶⁾、像観察とともに電子エネルギー損失スペクトル(EELS, Electron Energy Loss Spectrum)の取得や特定のエネルギー範囲の透過電子を選択してエネルギーフィルター像を得ることができる。鏡体の下にポストコラム型の電子エネルギーフィルターを装着したHVEMは他にも存在しているが、インコラム型の場合には常に電子線がこの中を通過するために、装置全体の設計や操作の全てが電子エネルギーフィルターの使用を前提とすることとなり、その意味や位置づけは異なる。HVEMの最大のメリットは、電子が高電圧で光速近くまで加速されて試料や雰囲気中の透過能が高くなり、200~300 kVクラスのTEMでは難しいあるいは不可能な μm オーダーの厚い試料や雰囲気中での物質の挙動を観察できることに

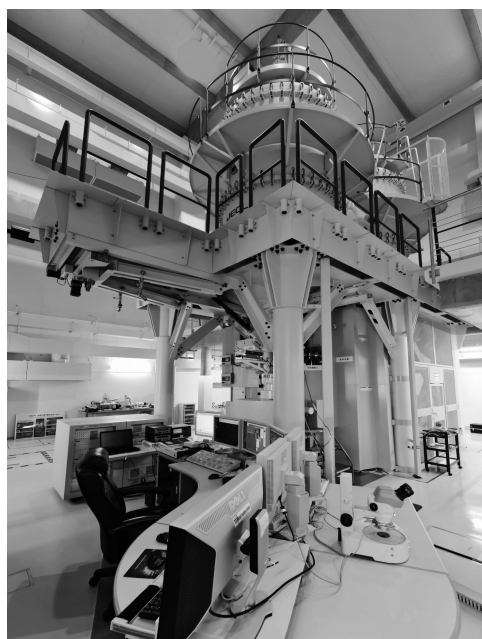


図1 超高圧電子顕微鏡 JEM-1300NEF.

ある。加えて、本装置では Ω フィルターで結像に用いる透過電子のエネルギー範囲を選択することで、対物レンズの色収差の影響を抑えて観察可能な試料厚さの範囲がさらに拡大される。本学のHVEMで約 $10\ \mu\text{m}$ 厚のSi結晶の内部組織を観察した例を図2に示す⁽⁷⁾。視野中央部に亀裂が入っており、約 $0.01\ \text{mm}$ という通常のTEMでは全く観察できない厚い試料でも、亀裂先端で多くの転位が増殖している様子が明瞭に観察できている。 Ω フィルターは倍率が1であるので広視野の観察に有利であり、図2の観察視野は $20 \times 17 \times 6.5\ \mu\text{m}^3$ に達している。図中に矢印で示した転位は、同じすべり面上あって深さ方向に約 $1\ \mu\text{m}$ の間隔で配置している。汎用TEM用の薄膜試料の厚さはこの転位間隔より薄くない

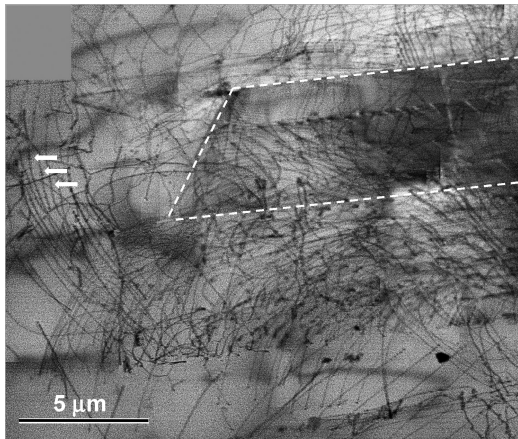


図2 Si単結晶の亀裂先端近傍で増殖した転位群⁽⁷⁾. 破線が亀裂. 試料の投影厚さは9.9 nm. 損失エネルギーが1.3 keVの透過電子で撮影.

といけないため, このような転位の配置を観察することはできない. このように, 厚い試料を観察することは転位が試片表面から抜け出る薄膜効果を抑制してよりバルクに近い組織を観察することができるというだけでなく, 大きな試料体積の中に転位セグメントをより多く含ませる事ができるという意味でも重要である.

このHVEMにはレーザー光発振器からのビームラインが試料室に接続されており, パルスレーザー光を観察試料に照射して試料の動態をその場観察することもできる. 図3に, 波長 $\lambda=1064$ nmの近赤外パルス光を照射したことによる, 金ナノロッドの形態変化を観察した例を示す⁽⁸⁾. 単結晶状態を保ってロッド状から表面の晶壁性を現しながら樽状に変形していく様子が観察できている. 本HVEMには, この他にシリコンドリフト型のX線検出器(SDD, Silicon Drift Detector)も装着されており, EELSとともに観察領域の元素同定も可能である. 九大のこの装置を一言で特徴づけるなら, 分析電子顕微鏡の機能を実現したHVEMである.

次に特徴ある装置として, 図4に示す超伝導転移端センサー(TES, Transition Edge Sensor)型マイクロカロリメーターX線検出器を装着した走査電子顕微鏡(SEM, Scanning Electron Microscope)を紹介する. 電子顕微鏡用のX線検出器には, 半導体Si結晶を素子に用いたエネルギー分散型検出器(XEDS, X-ray Energy Dispersive Spectrometer)が一般に用いられている. これは, 素子に入射したX線がSiの価電子を励起して生成した電子-正孔対を数えることで, 入射X線のエネルギーを測定する. 電子-正孔対の生成数とその統計揺らぎは価電子帯と伝導帯のバンドギャップ $\Delta E_B (=3.8$ eV)で決まるため, スペクトルのエネルギー分解能 ΔE_X は6 keV程度のエネルギーのX線で約120 eVが理論限界である. この値は波長分散型(WDS, Wavelength Dispersive Spectrometer)の $\Delta E_X < 10$ eVに比べて大きく見劣りする. TESマイクロカロリメーターは超伝導転移温度 T_c に冷却された薄膜センサーがAuのような重金属のX線吸収

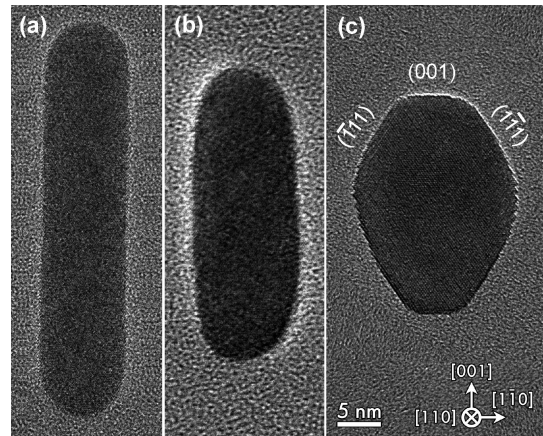


図3 レーザー光パルス照射による単結晶Auナノロッドの変形⁽⁸⁾. (a) 初期状態, (b) 1パルス, (c) 2パルス照射. $\lambda=1026$ nm. 平均照射強度は 490 J/m²/パルス.



図4 TESを装着したSEM (ULTRA55). SDDも装着しており, 簡便にXEDS解析も可能である.

体と熱浴に密着しており, 吸収体によってX線から変換された熱エネルギーによる薄膜の電気抵抗の変化からX線のエネルギーを測定する. 薄膜素子が T_c に冷却されているために, 少しい熱エネルギーの流入による温度上昇で顕著な電気抵抗変化がもたらされ, TESはXEDSではあるがWDS並みの $\Delta E_X \leq 10$ eV程度の高いエネルギー分解能が得られる. 一般にTESのエネルギー分解能は

$$\Delta E_X \propto \sqrt{k_B T^2 C}$$

という関係にある⁽⁹⁾. ここで, k_B はボルツマン定数, T は温度, C は吸収体とセンサーの熱容量である. 低温では C も T ともに減少するため, TESは100 mK程度の極低温で動作させることで高いエネルギー分解能が得られる. 九州大学に設置しているTESのエネルギー分解能は $\Delta E_X = 14$ eVである. 図5に, ウラン鉱石の測定例を示す⁽¹⁰⁾. 鉱石中には多くの元素が含まれており, SDD半導体検出器ではエネルギー分解能が不十分なために大きく3つのピークが現れているが, TESではそれぞれのピークが分離されてAl, Si, P, Sr, Wが存在していることが明瞭に確認できている. X

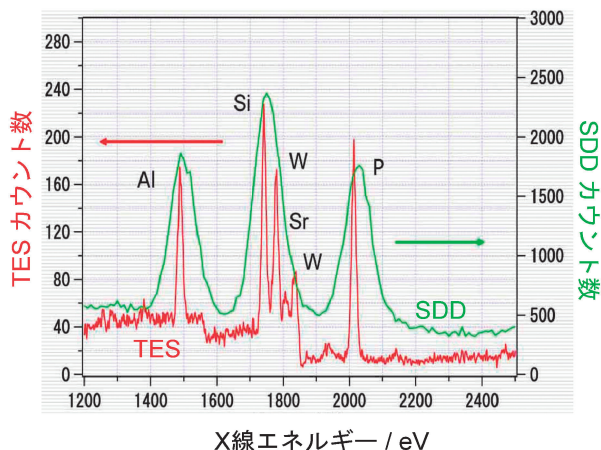


図5 ウラン酸化物の XEDS プロファイル⁽¹⁰⁾. TES(赤線)と SDD(緑線)による測定.

線のエネルギー分解能が高いとピークが分離されやすくなるだけでなく、各ピークが鋭くたってバックグラウンド値を超えやすくなるので、最小検出濃度限界が大きく下がって微量元素の同定にも極めて有効である。100 V までの低い加速電圧までカバーする SEM に TES を装着して共同利用に供している例は世界に類がない。

TEM の球面収差補正技術が確立されて、それまでは不可能であった高分解能な解析やその場観察解析など電子顕微鏡解析の可能性に大きなブレイクスルーがもたらされ、様々な研究領域で新たな研究が展開されている。九州大学では収差補正電子顕微鏡の多くの利用希望に応えるために、3 台の JEM-ARM200 を「微細構造解析プラットフォーム」で共同利用に供している。この中で、図 6 に示す JEM-ARM200CF は、本事業の開始時に新たに開発して整備した第 3 世代の ARM であり、5 次の球面収差まで補正する収差補正器を照射系に搭載している。それによって入射電子の収差補正域が加速電圧 200 kV で従来器の 26 mrad から 60 mrad まで拡大して STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) モードでの分解能とシグナル強度が大きく向上している。さらに、30 kV でも 51 mrad と加速電圧を下げても収差補正域の縮小が小さく、低加速電圧でも高い分解能が得られる。収差補正技術が確立する以前は定格の加速電圧(最高加速電圧)でその装置の最高性能が得られ、加速電圧を下げると分解能が大きく低下したのに対して、収差補正によって定格電圧以外でも分解能の低下を抑えることができるようになり、図 7 のグラフェンの観察例が示すように、高電圧での観察では損傷しやすい軽元素を多く含む物質の高分解能観察の可能性が拓かれた。本機では、30~200 kV の 5 段階の加速電圧で収差補正がなされており、観察対象に適した条件を設定して構造・状態解析が可能である。分析系では、モノクロメーター搭載の TEM 専用のエネルギー分散 ΔE_e^s が小さいイメージング・フィルター(GIF 966, $\Delta E_e^s=40$ meV)を搭載しており、ほぼ電子銃のエネルギー幅の分解能で

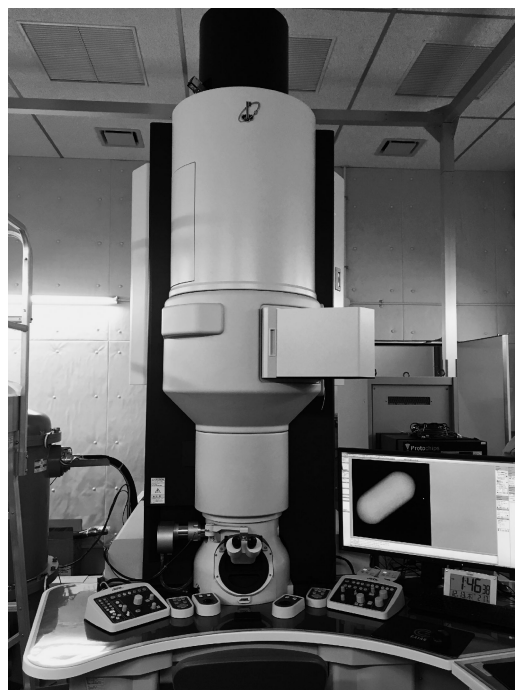


図6 収差補正走査透過電子顕微鏡 JEM-ARM200CF.

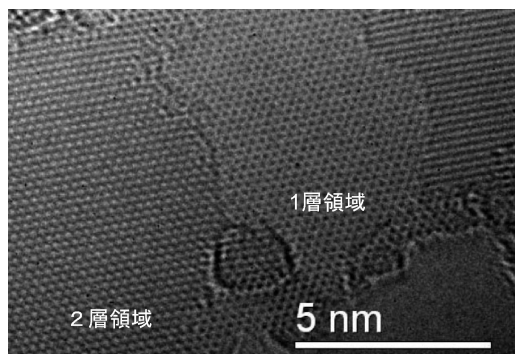


図7 グラフェン膜の高分解能 TEM 像. 加速電圧 80 kV で観察.

EELS が取得できる。また 2 系統の大口径(100 mm²)SDD 検出器による XEDS システムにより 2 sr に迫る X 線取り込み角を実現し、X 線分析効率が大きく改善している。対物レンズにはギャップが広いタイプを採用しており、試料加熱、冷却ホルダーなどを使用して観察・解析が可能である。次に、この JEM-ARM200CF を活用した共同研究による解析例を紹介する。

3. Cu₆Sn₅ 金属間化合物相の原子配置の決定⁽¹¹⁾

有害な Pb の使用が世界的に制限されて、電子デバイスの実装に Pb を含まない Sn を主成分とする合金が新たなはんだ材料として普及してきている。はんだが Cu 基板と融解合金化した接合部では Cu₆Sn₅ 相が形成される。この相は 460 K において高温の六方晶 η 相と低温で安定な単斜晶 η' 相の

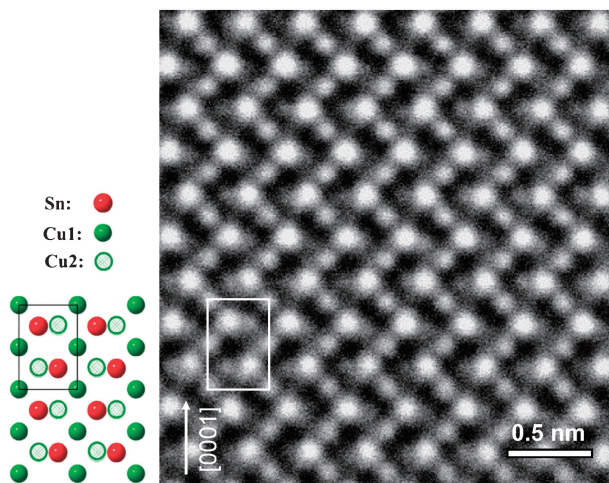


図8 η -(Cu₉₁Ni₉)₆Sn₅ の[2 $\bar{1}\bar{1}$ 0]入射 HAADF-STEM 像と結晶モデル．像中とモデル図中の四角枠が単位格子に対応している．

間で結晶構造相転移を生じて体積が2%ほど変化するため、加熱冷却によって接合部に局所応力が発生して破断に至ってしまう。最近の研究で、微量のNiやAuなどを添加するとこの結晶相転移が消失して、室温以下まで六方晶 η 相が安定化することが明らかにされている⁽¹²⁾。しかし、添加元素がどのように化合物中に存在して η -Cu₆Sn₅相が低温まで安定化するのかの機構原理は全く理解されていない。Cu₆Sn₅化合物は、Liイオン電池の安定で信頼性の高いアノード電極材候補としても期待されており⁽¹³⁾、その構造安定性はこれらの材料応用への信頼性を高める上で重要である。六方晶 η -Cu₆Sn₅の結晶構造⁽¹⁴⁾は、NiAs型構造のNiとAs副格子をそれぞれCu、Snが占有して、残りのCuがその双三角錐格子間位置の20%を占有した構造である。これらの副格子はそれぞれCu1、Sn、Cu2サイトと呼ばれている。図8に、約5at%のNiを含む η -(Cu₉₁Ni₉)₆Sn₅相を[2 $\bar{1}\bar{1}$ 0]方向から観察したHAADF(High Angle Annular Dark Field, 高角度環状散乱暗視野)-STEM像を示す。重いSnのサイトが縦方向にジグザク状の明るい輝点で、それらの中間位置にCu1サイトの輝点が長方形格子状に現れている。一方、Cu2サイトは原子占有率が低いために明確な輝点になっていないが、Snサイトのすぐ横にショルダー的な強度分布で確認できる。同じ方位で電子線を走査して得られた、これら3元素の固有X線の強度マップを図9(a)に示す。全体的にノイズに覆われているが、Sn-Lの強度分布には図8に見られたSnサイトに対応したジグザグしたパターンが、またCu-KのマップではCu1サイトの長方形格子のパターンが微かに確認でき、主成分である2元素がこれらの副格子をそれぞれ占有していることが辛うじてわかる。しかし、微量に添加されたNi-Kのマップには、現在最高レベルの感度を有するSTEM-XEDSシステムでもって構造が全く現れていない。最近、このような画像のノイズを数理的に除去する様々な手法が提案されている。そこでこれらのXEDSマッピン

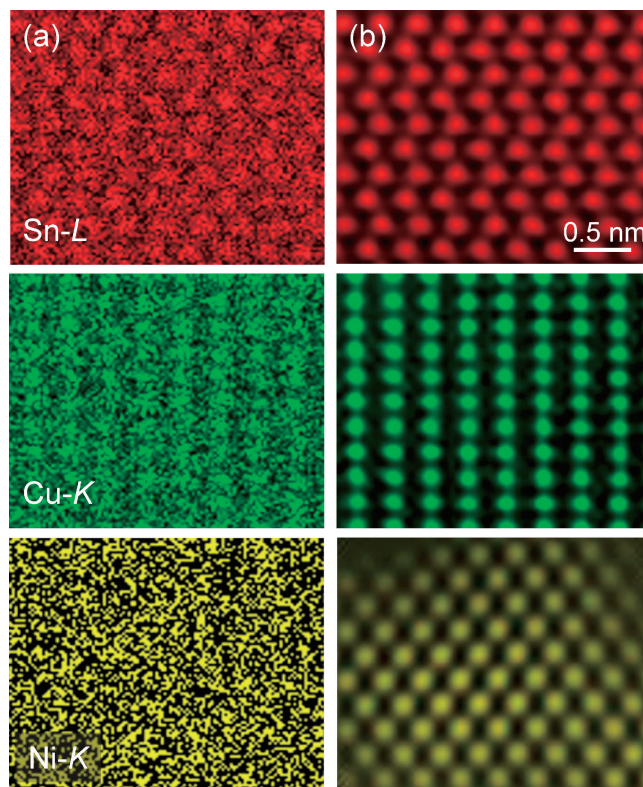


図9 η -(Cu₉₁Ni₉)₆Sn₅ のXEDS マッピング⁽¹¹⁾。(a) 原画, (b) NLPCA 処理像。

グデータについて、ポアソンノイズを仮定した非局在主成分解析(NLPCA, Non Local Principal Component Analysis)⁽¹⁵⁾を適用してノイズ除去を試みた結果を図9(b)に示す。図9(a)と比較してノイズが大きく除去されており、特に原画では全く構造が現れていなかったNi-Kのマップ像にも三角格子状のパターンが現れている。Sn-Lのパターンと似ているがNi-Kのパターンは位置が異なっており、NiはCu2サイトを占有していることを明らかに示している。このように、XEDSの高感度化によってSTEMで原子分解能の元素マッピングが可能となった。さらに最近のノイズ除去処理を併用することで微量元素でも化合物中の占有サイトを決定できることが示された。これはXEDSの高感度化だけでなく、装置の分解能とともに試料ステージなどの機械的安定性も大きく向上していることも貢献している。STEM-XEDSによる原子マッピング法が、化合物の構造解析に今後広範に応用されることが期待できる。

4. 合金ナノ粒子の局所組成解析

ナノメートルサイズの微粒子は体積に対する比表面積が非常に大きく、表面反応がバルク状態より顕著になるため、様々な化学反応を促進する触媒としても広く実用されている。例えば、自動車から排出される排ガスの浄化には、その成分であるCOや炭化水素をCO₂やH₂Oに酸化する反応とNO_xをN₂に還元する反応を同時に促進する必要があり、Pt, Pd,

Rhの貴金属ナノ粒子からなる三元触媒が使われている。しかしこれらの金属は希少であり、その効率改善とともに使用量を削減する必要がある。最近、京都大学の草田らは、溶液の同時還元によってバルク状態では不混和なPdとRuの固溶体合金ナノ粒子の合成に成功して、Rhに匹敵あるいは凌駕する排ガス浄化性能を有することを明らかにした⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。図10は、600°CでNO_x還元反応に供した後のPdRu合金ナノ粒子をHAADF-STEMで観察した例である。ナノ粒子では重金属でも電子照射によって表面からの原子の飛散や内部構造が変化起こりやすくなるため、ここでは加速電圧を120 kVに下げて観察・解析を行っている。収差補正の効果でこのような中間加速電圧でも原子分解能が得られている。図10(a)では、粒子内部は結晶の最密面の積層が局所的に変化しており、3面積層周期の面心立方構造(*fcc*)と2面積層周期の六方稠密構造(*hcp*)の領域に細かく分かれている。(b)の拡大像中の矢印にそったXEDS解析から得られた局所組成のプロファイルは、*fcc*と*hcp*の領域でそれぞれPdとRuが濃化していることが定量的に明らかにされており、これらの結晶構造が組成変動を伴って安定化していることがわかる。ラインプロファイルの左側の*hcp*領域では組成がほぼ一定になっていることから、局所的に準安定平衡に達していることが示唆される。元来、非平衡な固溶状態であるのでPd-Ru合金ナノ粒子の中温域での安定性は乏しく、現在、多成分化や担体との組み合わせなどによって相状態の安定性と機能向上に関わる研究が精力的に進められている。ナノ粒子は体積が非常に小さいため、電子照射による固有X線の発生量が通常の薄膜試料と比べて少なくなる。従来の装置ではナノ粒子に含まれている元素成分が確認できる程度であったが、昨今のXEDSの感度向上に伴って、図10(c)に見られるようにナノ粒子内の局所組成とその変化についても定量解析が可能になった。

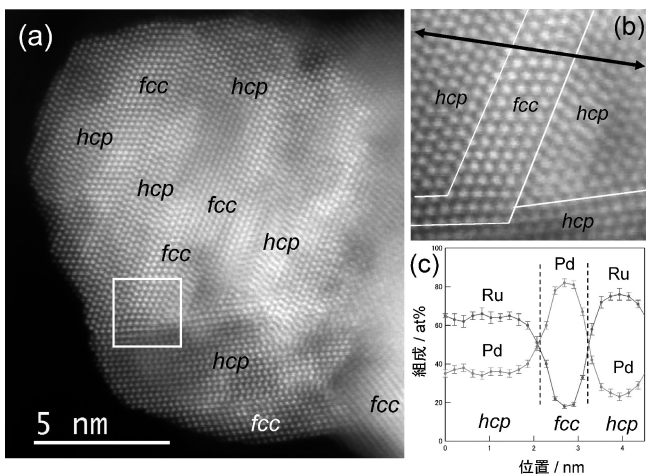


図10 NO_x還元反応後のPdRu合金ナノ粒子。(a) HAADF-STEM像、(b) (a)の四角部の拡大像、(c) XEDSによる(b)の矢印部の組成プロファイル。加速電圧120 kVで観察、解析。

5. 新たな高効率アンモニア合成触媒の開発⁽¹⁸⁾

アンモニアは化学肥料の原料として人類社会を支える重要な化成品である。さらにCO₂を排出しない燃料や再生可能エネルギーで製造した水素を液体状態で運搬ならびに貯蔵するエネルギーキャリアとしての活用も期待されており、その製造と分解を効率よく進める新たな触媒の開発が強く求められている。最近、永岡らの研究グループは、Ruナノ粒子を(LaCe)O_{2-x}担体に担持した触媒が、汎用性の高い酸化物担体触媒としてはこれまでにない高いアンモニア製造効率を示すことを明らかにした⁽¹⁸⁾。この触媒は高温での水素雰囲気下で還元することで高い活性が発現する。そのため、活性の発現機構を理解するためには、還元された状態で解析を行う必要がある。ここでは、大気に曝すことなくTEM内に試料を移送することが可能な雰囲気遮断ホルダーを用いて実験を進めた。図11はその結果の一例である。(a)のHAADF-STEM像と同一視野のXEDSによる元素マップ(b)を見ると、(LaCe)O_{2-x}担体にRuナノ粒子が分散して担持されている様子が明瞭に確認できる。表面に露出したRu粒子を拡大した(c)のHAADF-STEM像では、Ru粒子の表面を酸化物層が薄く覆っているようである。(a)と(b)に丸印で示した担体の表面付近と内部の2箇所から得られたEELSを(d)で比較する。電子照射によるLaの3d軌道から4f軌道への励起に伴うM_{4,5}端の2本のピークは2箇所に変化しておらず、Laは安定して3価の状態にある。一方、CeのM_{4,5}端の2本のピークは、緑ラインの内部と比べて赤ラインの表面付近では低エネルギー側にシフトしているとともにピーク

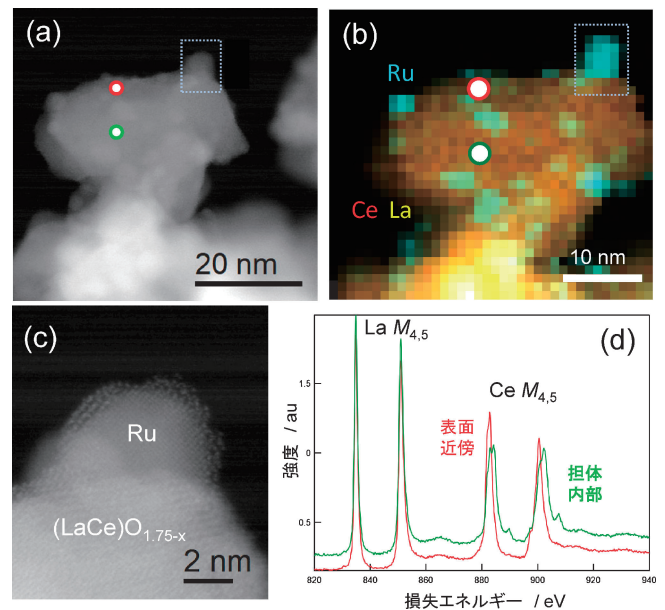


図11 水素還元処理を施したRu/(LaCe)O_{1.75-x}の状態解析。(a) HAADF-STEM像、(b) XEDSマップ、(c) (a) (b)中の四角部の拡大像、(d)赤丸、緑丸部から得られたEELS。

形状も変化している。価数状態が明らかな標準試料の EELS との比較から、内部は Ce^{3+} と Ce^{4+} が 4:6 で混在しているのに対して、表面付近は還元処理によってほぼ Ce^{3+} になっていることが明らかとなった。吸着 N_2 分子の赤外線吸収分光の結果とも併せて、高い触媒活性の発現は担体酸化物の Ce から Ru 粒子に電子を供与されて N_2 分子の結合を弱める SMSI (Strong Metal-Support Interaction, 強い金属-担体相互作用) 効果によるものと理解された⁽¹⁸⁾。

6. ホウ素を添加したダイヤモンドの固溶状態⁽¹⁹⁾

ホウ素をドーブして導電性を付加したダイヤモンド (BDD, Boron-doped Diamond) は、広い電位窓を有してバックグラウンド電流が小さく、電極材料として特異な優れた特性を示すことから電気化学センサー等の幅広い応用が期待されている⁽²⁰⁾。添加したホウ素の状態については、ダイヤモンド中の炭素位置への置換、格子間位置、さらには粒界への偏析など諸説があり、導電性発現への役割や機構について不明であった。そこで慶應義塾大学の栄長らによる課題で、BDD 電極の微細組織観察とともにホウ素の分布状態ならびに電子状態についての解析を行った。試料はマイクロ波プラズマ化学気相蒸着法により (001) Si 単結晶基板上に成膜した B を 1 at%, 3 at% 含む BDD である。主成分が炭素であるので、電子照射による弾き出し損傷を抑えるために加速電圧を 80 kV にして解析を行った。

図12に、FIBで薄片化して 0.9 keV Ar^+ イオンで最終研磨を施した B 濃度が異なる 2 種類の BDD の TEM 明視野像を示す。どちらも μm サイズのコラム状の結晶粒が成長した組織を有しており、粒内に析出物のような第 2 相は存在していない。(b)では矢印で示すように、結晶粒界付近で空隙が生じている。また、3 at%B では一部の粒界でグラファイトと考えられる層が生成されていた。結晶粒内で取得した EELS を図13に示す。290 eV 付近から高エネルギー側に立ち上がっている C-K 端は両試料共にダイヤモンドに特徴的

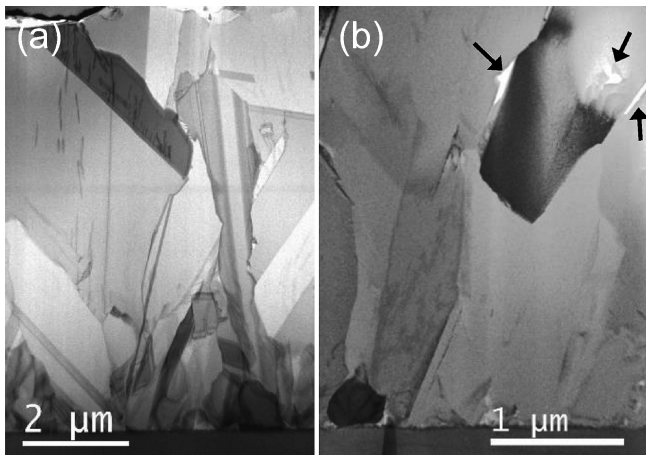


図12 BDD の明視野像⁽¹⁹⁾。(a) 1 at%B, (b) 3 at%B。(b)中の矢印の箇所空隙が見られる。

な形状をしており、 sp^3 混成軌道による結合が主である。ただし、3 at%B の EELS では 283 eV 付近に $1s$ 軌道から反結合性 π^* 軌道への励起による鋭いピークが明確に現れており、 sp^2 結合を有する欠陥が少なからず結晶粒内に存在することも示されている。どちらの EELS にも 190 eV 付近に B-K 端が現れている。C-K と B-K 端の積分強度から B 組成を見積もったところ、 0.9 ± 0.2 at%, 3.0 ± 0.4 at% という値が得られて公称組成とよく一致した。添加した B の大部分が結晶粒内に均一に固溶していると考えられる。前述のようにスペクトロメーターのエネルギー分解能が高いために、添加量が少ないにも関わらず左上に挿入した B-K 端の拡大図にも明確な構造が現れている。1 at%B の B-K 端形状は C-K 端と類似しているが、3 at%B での形状はそれとは異なる

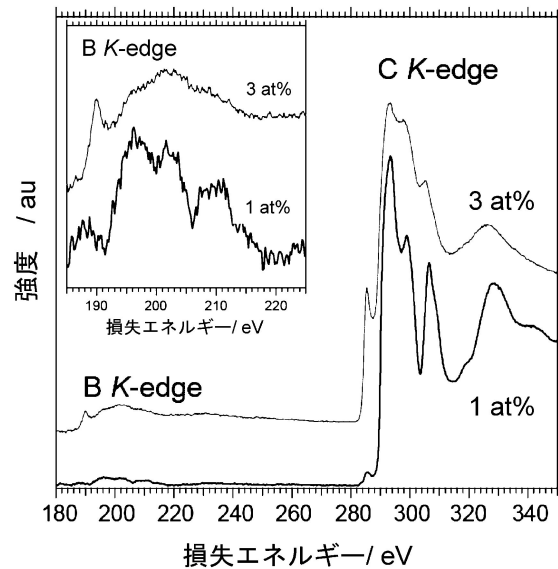


図13 BDD の結晶粒内から得られた EELS⁽¹⁹⁾。

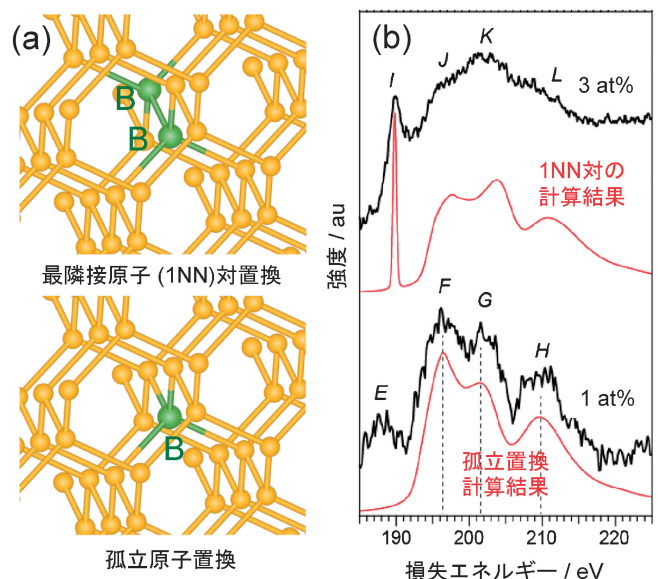


図14 DFT 計算モデル(a)と実験 EELS との比較(b)⁽¹⁹⁾。

っており、組成によってBの固溶状態が変化していることが示唆される。Bの固溶状態を明らかにするために、図14(a)に示した原子置換モデルについて第一原理計算を行ったところ、(b)に示すように、1 at%Bと3 at%BのB-K端の構造は、B原子が孤立して結晶格子点を置換した場合と、2個のB原子が最近接格子点でペアを組んだ状態での計算結果とそれぞれよく一致しており、B原子はダイヤモンド中でこのような状態が主成分となって分散固溶していることが明らかとなった。

7. おわりに

本稿では、九州大学での微細構造プラットフォーム事業について概要を紹介した。本学では共同利用施設として電子顕微鏡を用いた多様な物質・材料の汎用的から先端的解析研究を幅広く実施している。装置の共同利用は研究設備の有効活用と投資抑制が強調されて昨今否応無しに進められている傾向にあるが、電子顕微鏡のような先端的研究装置の共用では、汎用装置と違って常に安定して成果を出すための高度なメンテナンスや先端性の確保、そのためのマンパワーや専門研究者や運営体制の存在が必須であり、それに見合う投資がなくては成立しない。財政面よりも、研究者が設備整備をしなくても迅速に新規の先端研究を実施できる面や、異分野の研究者による先端共同研究が容易に開始されて、さらには時代にあった異分野融合研究が促進されてそれを担う研究人材が育成できるという利点がかもって意識されるべきではなかろうか。最後に辛口を申したが、本稿が読者の皆様の研究のご参考やお役に立てば幸いである。課題申請に関わる詳細等は本事業のホームページをご覧ください。

本事業は、著者以外にも九州大学超顕微解析研究センターのスタッフや学内研究者の協力でもって進められている。全ての関係者に謝意を表したい。本稿で紹介した研究成果は、豪国クイーンズランド大学の野北和宏教授、同大学院生 Flora Somidin 氏、京都大学の北川宏教授、小林浩和連携准教授、草田康平特定助教、大分大学(現、名古屋大学)の永岡勝俊教授、京都大学の佐藤勝俊特定講師、慶應義塾大学の栄長泰明教授、青山学院大学の渡辺剛志助教、九州大学の吉岡聡助教、山本知一学術研究員、同大学院生の楊文慧氏、麻生浩平氏、東田賢二教授(現、佐世保高専校長)、前畑京介准教授、鹿児島大学の貞松直准教授らとの共同研究によるものである。併せて深謝の意を表したい。

文 献

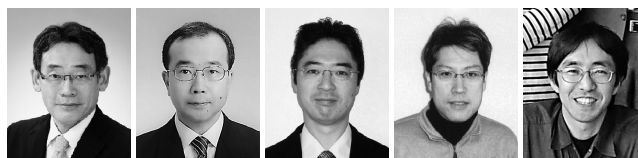
- (1) <http://www.hvem.kyushu-u.ac.jp/index.html>
(2) <http://nanoplat.hvem.kyushu-u.ac.jp>

- (3) <http://www.hvem.kyushu-u.ac.jp/forum.html>
(4) https://www9.hitachi.co.jp/atomicscale_pf/
(5) 松村 晶, 東田賢二: ふえらむ, **13**(2008), 487-493.
(6) K. Omoto, K. Tsuno, M. Ohsaki, S. Matsumura and Y. Tomokiyo: *Micron*, **39**(2008), 666-675.
(7) S. Sadamatsu, M. Tanaka, K. Higashida and S. Matsumura: *Ultramicroscopy*, **162**(2015), 10-16.
(8) K. Aso, K. Shigematsu, T. Yamamoto and S. Matsumura: *Microscopy*, **68**(2019), 174-180.
(9) G. Angloher: *Nucl. Inst. Met. Phys. Res. A*, **512**(2003), 401-407.
(10) K. Maehata, K. Idemitsu and K. Tanaka: *Nucl. Inst. Met. Phys. Res. A*, **648**(2011), 285-289.
(11) W. Yang, T. Yamamoto, K. Aso, F. Somidin, K. Nogita and S. Matsumura: *Scripta Mater.*, **158**(2019), 1-5.
(12) K. Nogita and T. Nishimura: *Scripta Mater.*, **59**(2008), 191-194.
(13) X. F. Tan, S. D. McDonald, Q. Gu, Y. Hu, L. Wang, S. Matsumura, T. Nishijima and K. Nogita: *J. Power Sources*, **415**(2019), 50-61.
(14) B. Peplinski, G. Schulz, D. Schultze and E. Schierhorn: *Mater. Sci. Forum*, **228**(1996), 577-582.
(15) http://josephsalmon.eu/code/index_codes.php?page=NLP-CA
(16) K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda, Y. Kubota, M. Takata, S. Toh, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, Y. Kubota and H. Kitagawa: *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(2014), 1864-1871.
(17) K. Sato, H. Tomonaga, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. D. B. Zulkifli, T. Ishimoto, M. Koyama, K. Kusada, H. Kobayashi, H. Kitagawa and K. Nagaoka: *Sci. Rep.*, **6**(2016), 28265.
(18) Y. Ogura, K. Sato, S. Miyahara, Y. Kawano, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsumura, S. Hosokawa and K. Nagaoka: *Chem. Sci.*, **9**(2018), 2230-2237.
(19) T. Watanabe, S. Yoshioka, T. Yamamoto, H. S.-Amin, T. Ohkubo, S. Matsumura and Y. Einaga: *Carbon*, **137**(2018), 333-342.
(20) 栄長泰明: ダイヤモンド電極, 共立出版, (2015).

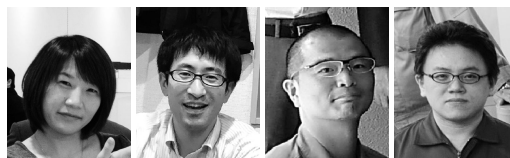
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

松村 晶
1981年九州大学大学院総合理工学研究科修士課程修了
九州大学大学院総合理工学研究科助手, 同工学部助教授を経て1998年4月より現職。1992年に博士(工学)学位取得, 1994~5年に独ハーン・マイトナー研究所客員研究員
専門分野: 電子顕微鏡学, 材料物性学, 材料相転移
◎最近は, 金属ナノ粒子や触媒の微視状態解析を中心に研究を進めている。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



松村 晶 村上恭和 波多 聡 安田和弘 工藤昌輝



福永裕美 阿内三成 鳥山誉亮 前野宏志