

機能コアにおける先端電子顕微鏡解析

馮 斌^{*1)} 魏 家科^{**1)} 石川 亮^{*1)}
 関 岳人^{*2),***} 柴田直哉^{*3),****1)} 幾原雄一^{*3),**2),****2)}

1. はじめに

材料やデバイスにおける表面，界面，転位などの格子不整合領域は，材料のマクロな諸特性を劇的に変化させることが多く，多様な材料現象と密接に関連していることが知られている．このような格子不整合領域は完全結晶とは全く異なる特異的な原子配列や化学組成を有しているのみならず，その周囲に局在した電子，電磁場，フォノンなどによって形成される量子場，すなわち「機能コア」が局在しており，この機能コアこそが多くの材料機能発現の源となっていることが近年解明されつつある⁽¹⁾⁻⁽³⁾．機能コアを活用した材料設計指針を構築するためには，機能コアにおける原子構造や化学組成を定量的に解析するとともに，それらによって誘起される局所量子場までを直接計測することが必要不可欠である．

近年，球面収差補正技術を駆使した走査透過型電子顕微鏡(STEM)技術の発展により，50 pm以下の空間分解能が達成されている⁽⁴⁾．超高空間分解能を有するSTEMは，格子不整合領域における原子構造，元素種，電子状態等の直接観察・計測が可能であり，材料・デバイスの原子スケール解析の最も強力なツールとして現在広く利用されている⁽⁵⁾．しかしながら，機能コアによって誘起された局所量子場の観察は長年の大きな課題であった．筆者らのグループでは従来のSTEM技術をさらに高度化させ，機能コアにおける原子構造・化学組成・電子状態の定量評価や動的挙動解析を行うとともに，局所量子場の直接計測を目指した手法開発を推進してきた．本報では，それら最新の成果について紹介する．

2. Al₂O₃ 粒界機能コアにおけるバンドギャップ直接計測

α -Al₂O₃ は代表的な高温構造セラミックスであり，遮熱コーティング材料や絶縁基板として広く応用されている．Al₂O₃ の諸特性は多結晶体内部の粒界コアと密接に関連しており，特に粒界バンドギャップの変化に強く依存することが報告されている⁽⁶⁾．理論計算を用いた先行研究によれば，粒界における欠陥形成や輸送特性は粒界バンドギャップと相関しており，実用 Al₂O₃ セラミックスのクリープ特性などに影響を与えることが示唆されている⁽⁷⁾．したがって，更なる高機能 Al₂O₃ の開発には，粒界におけるバンド構造を明らかにする必要がある．しかしながら，Al₂O₃ 粒界のバンドギャップに関する研究は理論計算に留まっており，実際の粒界原子構造とバンド構造との相関性については未だ統一的な理解が得られていない．本研究では原子分解能STEMと電子エネルギー損失分光法(EELS)を用いて，Al₂O₃ モデル粒界およびドーパントを添加した Al₂O₃ 粒界を対象として，その原子構造とバンドギャップの直接計測を試みた．

本研究では双結晶法を用いて，異なる粒界性格を有する $\Sigma 7[1\bar{2}10](1\bar{1}02)$ ， $\Sigma 7[0001](4\bar{5}10)$ ， $\Sigma 13[1\bar{2}10](10\bar{1}4)$ および $\Sigma 31[0001](7\bar{1}\bar{1}40)$ の4種類の Al₂O₃ モデル粒界を作製した(Σ 値は粒界の整合性を示す指標であり，以降 $\Sigma 7(1\bar{1}02)$ ， $\Sigma 7(4\bar{5}10)$ ， $\Sigma 13$ および $\Sigma 31$ 粒界と省略する)．図1(a)に各モデル粒界の高角度環状暗視野(HAADF)-STEM像を示す⁽⁸⁾．HAADF-STEMの像強度は原子番号に依存す

* 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構；1)特任准教授 2)助教 3)教授(〒113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16)

** 京都大学構造材料元素戦略研究拠点；1)特定助教 2)教授

*** JST さきがけ；研究員

**** ファインセラミックスセンター；1)客員研究員 2)主管研究員

Crystal Defect Core Studied by Advanced Electron Microscopy; Bin Feng*, Jiake Wei**, Ryo Ishikawa*, Takehito Seki****, Naoya Shibata****, Yuichi Ikuhara****(*Institute of Engineering Innovation, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo. **Kyoto University, Kyoto. ***Japan Science and Technology Agency, Kawaguchi. ****Japan Fine Ceramics Center, Nagoya)

Keywords: atomic-resolution STEM, DPC, EELS, grain boundary, bandgap, electromagnetic field imaging

2022年6月1日受理[doi:10.2320/materia.61.640]

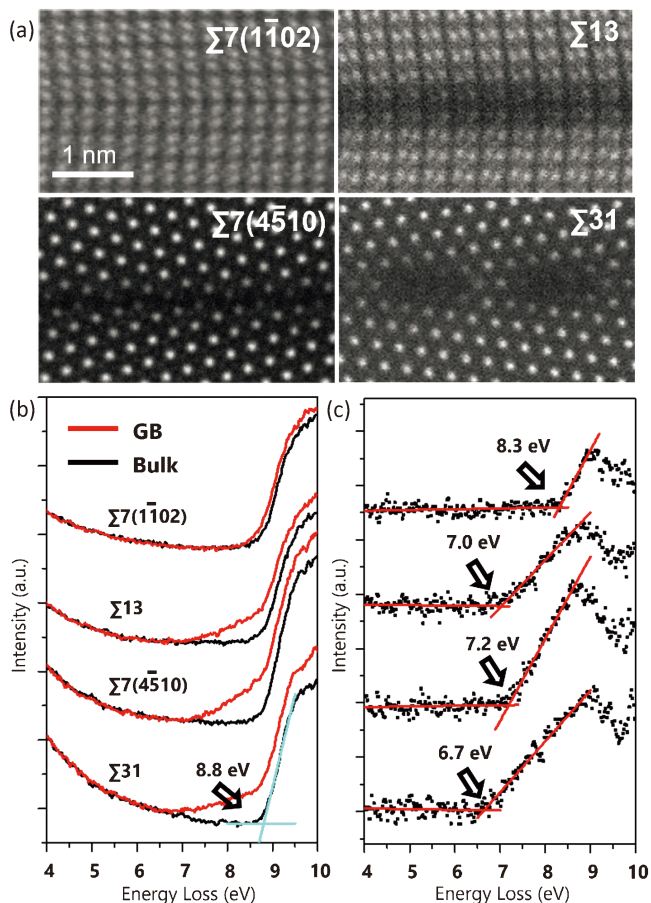


図1 (a) 各 Al_2O_3 モデル粒界における HAADF-STEM 像.
(b) 各試料粒内, 粒界における VEELS スペクトル.
(c) 粒界と粒内スペクトルの差分.

るため, 図 1(a) の明るいコントラストは Al 原子カラムに対応する. この像から, 粒界構造は粒界性格に強く依存していることがわかる. また, 一連の原子構造は先行研究の理論計算で予測された最安定構造と一致する⁽⁸⁾.

次に低エネルギー損失領域における Valence EELS (VEELS) を用いて Al_2O_3 粒内と粒界のバンドギャップを計測した. ここで Cherenkov 効果の影響を抑えるため, 加速電圧を 80 keV として計測を行った. 得られた結果を図 1(b) に示す⁽⁸⁾. ゼロロス付近において信号強度が急峻に立ち上がり, その onset のエネルギー値からバンドギャップの値を決定することができる. すべての試料の粒内領域において, バンドギャップは 8.8 eV となり, 過去の文献値と良い一致を示した⁽⁹⁾. Low-loss EELS では, 照射電子線の非局在性効果が顕著であるため, 粒界の信号には粒内の情報も含まれており, 解釈には十分な注意が必要である. 本研究では粒界と粒内のスペクトルの差分から粒界のバンドギャップの情報を抽出した(図 1(c)). その結果, すべての粒界においてバンドギャップが粒内よりも小さくなっており, またバンドギャップ幅は粒界性格に強く依存することが分かった⁽⁸⁾.

このような粒界性格依存性を明らかにするため, 筆者らは Core-loss EELS を用いて粒界における各イオンの配位環境

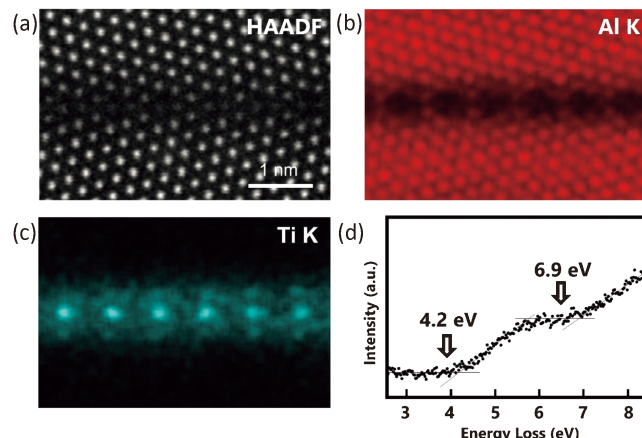


図2 (a) Ti を添加した $\text{Al}_2\text{O}_3 \Sigma 7(4510)$ 粒界における HAADF-STEM 像, および STEM-EDS による (b) Al, (c) Ti の元素マッピング. (d) 粒界と粒内 VEELS スペクトルの差分.

を考察した. 粒内と各粒界における Al の $L_{2,3}$ 端を比較した結果, $\Sigma 7(1\bar{1}02)$ 粒界のスペクトルは粒内と類似しているが, $\Sigma 31$, $\Sigma 13$, $\Sigma 7(4510)$ 粒界においては, 粒内と比較して大きな化学シフトが計測された. 過去の研究によれば, $L_{2,3}$ 端は Al イオンの局所的な配位数を反映しており, 低エネルギー側への化学シフトは Al 配位数の減少を示唆している. すなわち, $\Sigma 31$, $\Sigma 13$, $\Sigma 7(4510)$ 粒界では Al の配位数が粒内の 6 配位から 5 配位や 4 配位に変化しているのに対して, $\Sigma 7(1\bar{1}02)$ 粒界ではほぼ 6 配位が保たれていることがわかった. このような配位数変化がバンド構造に大きく影響していると考えられる. 第一原理計算を用いて局所状態密度を解析した結果, 粒界において Al 配位欠損が発生している原子サイト周囲には自由体積が形成され, 粒界で現れるバンド端近傍の電子状態はこの自由体積により局在していることが確認された. 以上より, 粒界バンドギャップは粒界におけるイオンの配位環境に強く依存し, 配位欠損サイトの増加に伴い粒界バンドギャップは小さくなることが明らかになった.

さらに粒界不純物偏析によるバンドギャップへの影響を検証するため, Ti 添加 Al_2O_3 粒界におけるバンドギャップ計測を行った⁽¹⁰⁾. 図 2(a) に Ti 添加 $\Sigma 7(4510)$ 粒界の HAADF-STEM 像を示す. 無添加粒界の構造(図 1(a))と比較すると, Ti を添加することによって粒界はより対称性の高い構造ユニットで構成されることがわかった. 原子分解能 STEM-エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いて粒界における元素分析を行った結果, Ti は粒界七員環構造の特定の原子サイトに多く偏析することが確認された(図 2(b), (c)). このような特異な粒界偏析現象は, 添加元素と Al のイオン半径差に起因すると考えられる. 図 2(d) に VEELS で計測した粒界と粒内のスペクトルとそれらの差分スペクトルを示す. 粒界では 4.2 eV に新たなピークが出現し, 新たな不純物準位が形成されていることが確認された. この不純物準位は粒界に偏析する Ti の 3d 電子が関与していることが示唆される⁽¹¹⁾. 以上のように, STEM-EELS を高度化す

ることにより粒界バンドギャップを直接計測し、粒界原子構造およびドーパント偏析と粒界バンドギャップ変化の相関性を解明した。

3. Al₂O₃ 粒界移動の原子分解能直接観察

結晶粒界は材料の巨視的性能に決定的な役割を果たすことが多く、粒界構造制御は高性能材料開発において極めて重要である。特にセラミックスのように焼結を用いて作製する場合、材料中の微細組織は、焼結過程における粒界移動と密接に関係している。したがって、粒界移動現象の解明は、その焼結条件の最適化、ひいては優れた機能を有する材料の創出につながる。しかし、特に粒界移動過程の原子レベルの挙動に関しては理論計算による予測に留まっており⁽¹²⁾、詳細なメカニズムは不明のままであった。本研究では Al₂O₃ 粒界を対象に、電子線照射と STEM を高度に融合することで、粒界移動を誘起し、その原子構造を直接観察することで粒界移動過程の原子メカニズムを解明した⁽¹³⁾。

図 3(a) に本実験の模式図を示す。Al₂O₃ Σ 7[0001] (2 $\bar{3}$ 10) 粒界に対して、粒界を形成する左側の結晶粒に電子線を照射

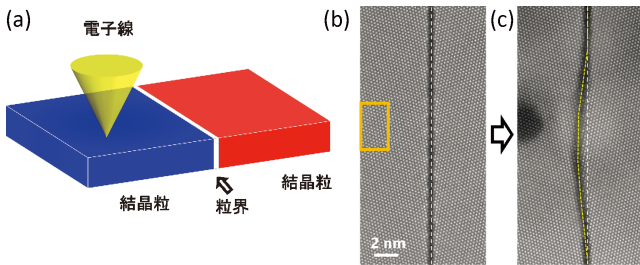


図 3 (a) 本実験の模式図。(b) 粒界を形成する左側結晶粒のボックス中に電子線を照射すると粒界が左側に移動する (c)。

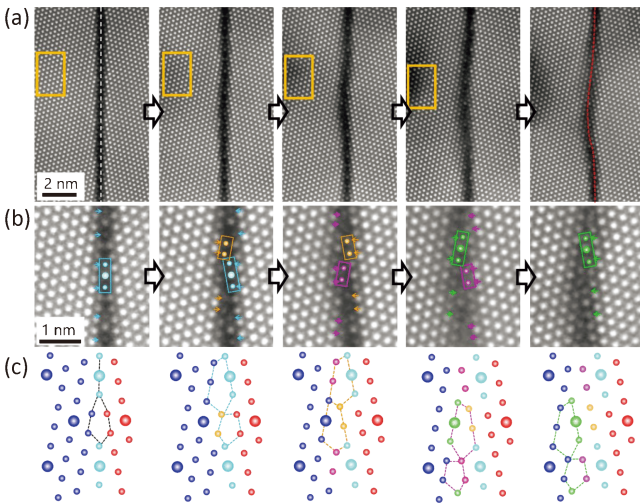


図 4 (a) 粒界移動過程の HAADF-STEM 像。(b) 粒界移動先端における HAADF-STEM 拡大像。(c) 図 (b) の粒界原子構造の模式図 (図中移動前後の同一原子カラムは同じ色で示している)。

すると、その結晶粒のエネルギーが上昇し、粒界が左へと移動する。その結果の一例を図 3(b), (c) に示すが、電子線照射により粒界が左側の結晶粒に向けて移動する様子が分かる。この際、電子線強度、照射時間や照射領域を制御することで粒界の移動距離を原子レベルで制御することが可能である。本研究では図 4(a) のボックスに示す照射領域にて、照射時間を 30 秒に設定し粒界移動を段階的に誘起し、HAADF-STEM 法を用いて原子構造変化の過程を観察した。

図 4(a) に示す明るいコントラストは Al 原子カラムに対応し、精密に電子線照射条件を制御することで、粒界移動過程の直接観察が可能となる。さらに粒界移動前後における原子構造を比較することでその過程を詳細に解析した。図 4(b) と (c) に粒界移動先端部分の拡大像と原子構造モデルを示す。このように、粒界エッジ部分の原子カラムが特定の方向に向けてシャッフルすることで粒界移動が進行することが明らかになった (図中移動前後の同一原子カラムは同じ色で示している)。ここで粒界の原子構造に着目すると、粒界移動に伴いその構造ユニットを逐次変化させながら移動することが分かる。また実験では粒界移動に伴い 3 種類の粒界構造が観察されたが、理論計算によりこれらの粒界構造のエネルギー差は非常に小さく、Σ 7[0001] (2 $\bar{3}$ 10) 粒界の最安定・準安定構造であることが分かった。結論として、粒界移動において、粒界エッジの原子カラムがシャッフルし、種々の最安定・準安定構造を形成しながら進行する過程であることが判明した。本研究で提案した STEM によるダイナミクス観察技術は今後様々な機能コア解析への応用が期待できる。

4. 界面電磁場観察手法の開発

冒頭で述べたように、材料やデバイスにおける材料特性を本質的に解明するには、機能コアにおける原子構造だけでなく、電磁場などの量子場を理解することが極めて重要である。近年、高空間分解能での電磁場観察手法として微分位相コントラスト (DPC)-STEM 法が注目され、目覚ましい進展を遂げてきた⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾。DPC-STEM 法は、分割型検出器を用いて材料中の電磁場により偏向された入射電子線を検出することで、電磁場を可視化する手法である。その詳細な原理や応用例については文献 (14) と (15) を参照していただきたい。粒界や転位などの機能コアにおいて DPC 像を取得する場合は、局所的に乱れた原子構造に由来する回折コントラストが電磁場信号と重畳するため、一般に像解釈が困難になる。そこで本研究では、回折コントラスト低減手法の開発を試み、機能コアにおける電磁場観察法の確立を目的とした。

試料内部における原子構造の変化、局所ひずみや試料の湾曲などに伴い、局所的な回折条件が変化する。DPC 像における回折コントラストはこの回折条件の変化に起因しており、その強度は電子線の入射方位のわずかな変化に対して鋭敏に変化することが知られている⁽¹⁸⁾。一方、試料内部に存在する電磁場による DPC 信号は、電子線の入射方位のわずかな変化に対しては鈍感である。よって、入射電子線傾斜を

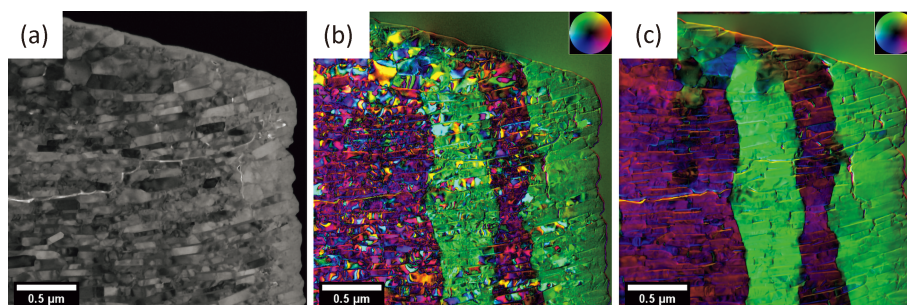


図5 (a) Nd-Fe-B 磁石の HAADF-STEM 像と (b) 磁場ベクトルマップ. (c) 同一領域における試料傾斜シリーズの平均ベクトルマップ.

上手く活用すれば、回折コントラストのみを低減し、電磁場信号の抽出が期待できる。そこで、電子線入射角度を系統的に変化させ、複数枚の DPC 像を平均化することで回折コントラストの低減を試みた。

その一例として多結晶 Nd-Fe-B 磁石の磁区構造観察結果を図 5 に示す⁽¹⁹⁾。図 5(a) と (b) に単一入射方位から取得した HAADF-STEM 像と DPC 磁場ベクトルマップを示す。図 5(b) 中においては回折コントラストが磁場信号と重畳しており、磁区構造が不明瞭である。本研究では試料方位を x と y 方向に 0.2 度刻みで 0 から 1.4 度まで傾斜させ、計 64 枚の DPC 像を取得・平均することで傾斜平均 DPC 像を形成した。その結果を図 5(c) に示す。図 5(b) と比較すると、回折コントラストが大幅に低減され、磁区構造と磁壁をより明瞭に可視化することに成功していることが分かる。図 5(c) 中の色と彩度はそれぞれ磁場の方向と強度を意味しており、この像から試料垂直方向に帯状の磁区が観察できた。

もう一つの回折コントラスト低減手法として、電子線を系統的に傾斜させた tilt-scan DPC (t-DPC) 法について紹介する⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。試料傾斜により回折コントラストの低減は可能であるが、機械的に試料を傾斜すると、フォーカス条件や視野の変化を起こすので、傾斜条件ごとのフォーカス調整や視野移動を取り除く後処理が必要であり、効率が悪い。一方で、試料を傾斜する代わりに入射電子線を傾斜することができれば、同等の回折コントラスト低減効果をより効率的に得ることができる。そこで筆者らのグループでは電子線の傾斜角度を系統的に制御した t-DPC 法を開発し、そのシステムを原子分解能磁場フリー電子顕微鏡 (MARS)⁽²²⁾ に搭載した。図 6(a) と (b) に通常 DPC 法と t-DPC 法を用いて観察した GaAs 中の p-n 接合界面から取得した電場ベクトルマップを示す。どちらの像からも、上下方向に貫通した赤い線状のコントラストが観察されており、このコントラストは n 型領域から p 型領域に向かって局所電場が形成されていることを意味している。しかしながら図 6(a) では回折コントラストが試料中に不均一に強く重畳しており、p-n 接合における電場のコントラストが不明瞭である。それに対して図 6(b) では 60 枚の電子線傾斜 DPC 像を平均化することで、回折コントラストが大幅に抑制され、電場がより明瞭に可視化できていることが確認された。本手法は粒界や転位などの欠陥に

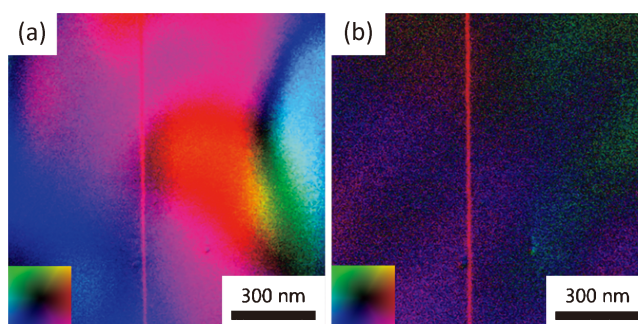


図6 GaAs 結晶 p-n 結合における (a) DPC による電場ベクトルマップ, (b) t-DPC による電場ベクトルマップ.

における電磁場観察に極めて有力であると考えられ、今後多様な機能コアにおける量子場の定量観察が期待される。

5. おわりに

STEM は原子レベルの構造解析が可能な手法であり、材料研究分野において既に広く応用されている。本稿では、この手法をさらに進化させ、機能コアにおけるダイナミクス観察や量子場定量観察・計測手法の開発に向けた取り組みの一端を紹介した。これらの手法が今後多様な材料解析に展開され、機能コアにおける特性発現の本質的理解が大いに進展し、新規材料開発に貢献することを期待したい。

本稿で述べた研究については、東京大学・楊楚楚博士、村上善樹氏、名古屋大学・松永克志先生、横井達矢先生、フェインセラミックスセンター・小川貴史博士、日本電子・河野祐二氏との共同研究により遂行され、ここに深く感謝申し上げます。本研究は新学術領域研究 (19H05788) の支援を受けて行われた成果の一部である。また本研究の一部は科研費 (20H05659), 科研費 (17H06094), 科研費 (20K15014), 科研費 (22K14463), 科研費 (21H01614), JST さきがけ (JPMJPR21AA), 文部科学省構造材料元素戦略拠点およびマテリアル先端リサーチ事業 (JPMXP12) の支援を受けて実施された。

文 献

(1) K. Matsunaga, *et al.*: J. Ceram. Soc. Jpn, **130**(2022), 648–667.
 (2) Y. Oshima, *et al.*: Science, **360**(2018), 772–774.
 (3) S. Fujii, *et al.*: Nature Communications, **11**(2020), 1854.
 (4) S. Morishita, *et al.*: Microscopy, **67**(2017), 46–50.
 (5) Y. Ikuhara: J. Electron Microsc., **60** (Supplement 1) (2011), S173–188.
 (6) A. Heuer, *et al.*: J. American Ceram. Soc., **99**(2016), 733–747.
 (7) T. Ogawa, *et al.*: Acta Mater., **69**(2014), 365–371.
 (8) J. Wei, *et al.*: Nano Letters, **20**(2020), 2530–2536.
 (9) R. French: J. American Ceram. Soc., **73**(1990), 477–489.
 (10) C. Yang, *et al.*: Acta Mater., **201**(2020), 488–493.
 (11) K. Matsunaga, *et al.*: Solid State Ionics, **172**(2004), 155–158.
 (12) J. Han, *et al.*: Progr. Mater. Sci., **98**(2018), 386–476.
 (13) J. Wei, *et al.*: Nature Mater., **20**(2021), 951–955.
 (14) N. Shibata, *et al.*: Nature Phys., **8**(2012), 611–615.
 (15) N. Shibata, *et al.*: Acc Chem Res., **50**(2017), 1502–1512.
 (16) T. Seki, *et al.*: Microscopy, **70**(2021), 148–160.
 (17) Y. Kohno, *et al.*: Nature, **602**(2022), 234–239.
 (18) A. Nakamura, *et al.*: Microscopy and Microanalysis, **23**(2017), 1412–1413.
 (19) Y. Murakami, *et al.*: Microscopy, **69**(2020), 312–320.
 (20) Y. Kohno, *et al.*: Microscopy, **71**(2022), 111–115.
 (21) S. Toyama, *et al.*: Ultramicroscopy, **238**(2022), 113538.
 (22) N. Shibata, *et al.*: Nature Commun., **10**(2019), 2308.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

馮 斌
 2014年9月 東京大学大学院工学研究科博士課程修了
 2014年10月 東京大学大学院工学系研究科，日本学術振興会特別研究員 (DC2)
 2015年4月 東京大学大学院工学系研究科，特任研究員
 2017年7月 東京大学大学院工学系研究科，助教
 2020年8月 現職
 専門分野：セラミックス界面
 ◎原子分解能透過型電子顕微鏡を用いた結晶界面の構造解析に関する研究に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



馮 斌



魏 家科



石川 亮



関 岳人



柴田直哉



幾原雄一