

複合電子顕微分光法による先端材料分析

Advanced Material Analysis with Integrated Electron Microscopic Spectroscopy

高度計測技術実践センター・電子顕微鏡部・ナノ顕微分光物質科学 武藤俊介、大塚真弘、斎藤元貴

Nanospectroscopic Materials Science Group, Electron Nanoscopy Section (AMTC): S. Muto, M. Ohtsuka, G. Saito

誰も見たことの無い／測定したことの無い材料物性を観る・測る：私達は、様々なナノテクノロジー材料の基礎物性を小さく絞った電子を使った独自の手法で測定しています。その対象は自動車排気ガス触媒、磁石材料、蛍光材料、低摩擦コーティング、誘電体素子、果てはソフトマテリアル、宇宙からやってきた塵や地球内部の物質にまでわたり、国内外、大学・企業を問わず多くの共同研究を通じ、「何故そうなるか」を正しく理解して新たな材料設計を行う指針を与え続けています。

複合電子顕微分光法によるナノ領域分析法の開発と機能材料への応用

当研究室では、新たな計測スキームとして図1に示すように、一台の走査透過電子顕微鏡に様々な検出器を配し、同じ場所から同時に異種分光データを収集し、得られたマルチモーダルビッグデータを情報統計処理することによって、材料のナノ構造・物性を明らかにする手法を開発し、実際の機能材料解析への応用に寄与しています。

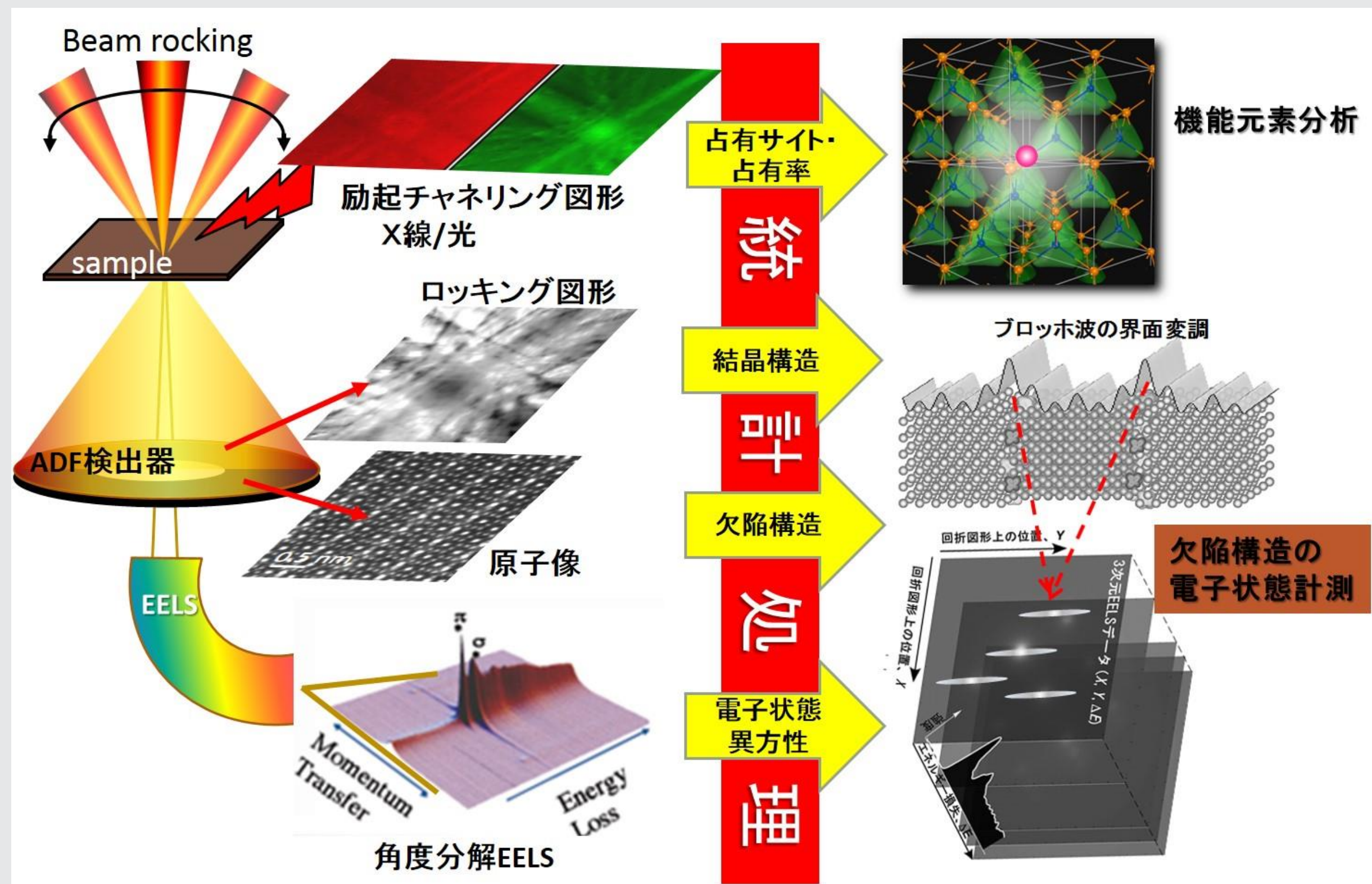


図1 複合電子顕微分光と得られたデータの情報統計処理して物性解析するスキームの概念図。

電子チャネリングを利用したナノ物性解析

結晶に入射する高エネルギー電子を図2のように試料の一点で角度を振ることで、入射方位に依存したブラッグ条件に伴って結晶内各原子コラムに沿って伝播するブロッホ波の対称性と強度がダイナミックに変化します。このとき図3に示すように、各構成元素の占有サイトに依存した電子遷移確率の変調パターンが分光スペクトル（蛍光X線、内殻励起電子エネルギー損失、カソードルミネッセンス）強度に反映されます。この特徴を利用して結晶に添加された機能性不純物元素の占有サイトと占有率、サイト毎の化学結合状態及び局所原子振動（フォノン）の情報を得ることができます。様々な機能性材料の物性定量測定の強力な手段を与えます。

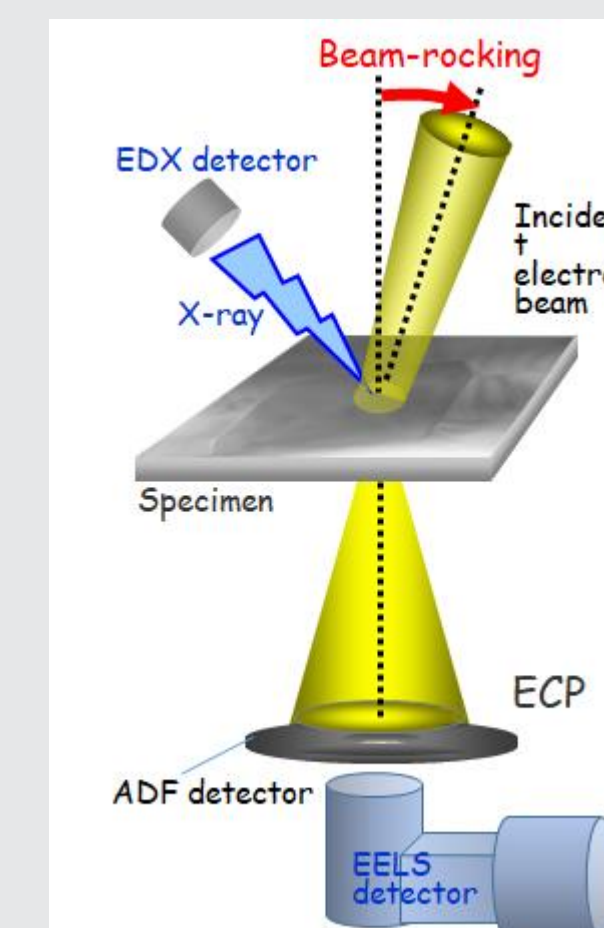


図2 電子ビームロッキングによる電子チャネリング図形取得の概念図。

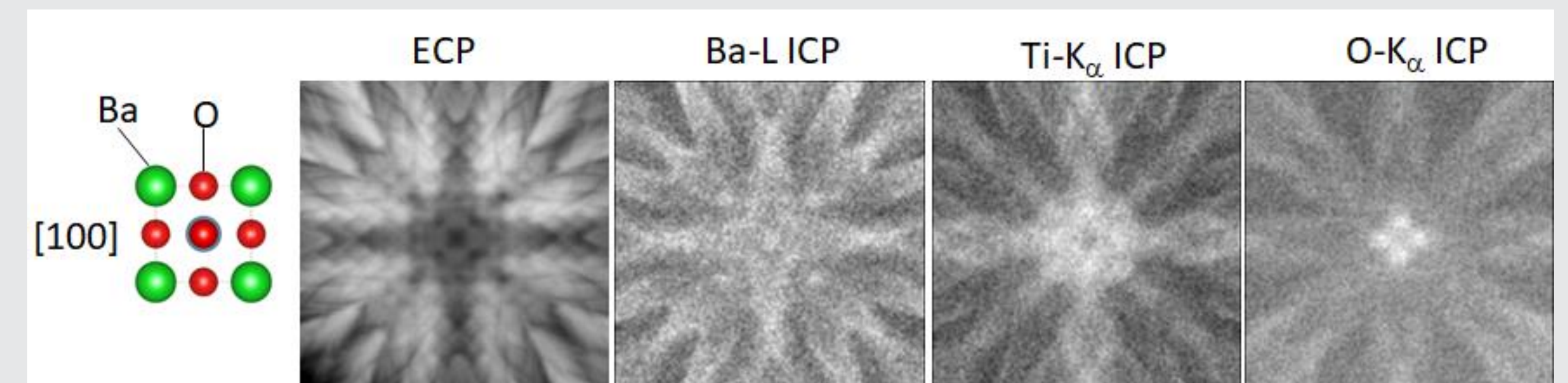


図3 BaTiO₃から取得した電子チャネリング図形 (ECP) 及び構成元素の蛍光X線イオン化チャネリング図形 (ICP)

反応科学超高压走査透過電子顕微鏡による実材料分析・オペランド計測

反応科学超高压走査透過電子顕微鏡JEM1000K RSは、名古屋大学に設置された第5世代の大型電子顕微鏡として、2010年より供用を開始いたしました。特に試料室にリトラクタブルな差動排気型ガス環境セルを世界で初めて搭載し、通常の電子顕微鏡に比べ、より実際の状況に近い厚い試料を、使用される実環境を模擬した状況で観察・分析するいわゆるオペランド計測を実現したユニークな装置です。2018年にはさらに四重極質量分析計を搭載し、TEM内で起こっている化学反応によって生成したガス種をTEM観察と同時にモニターできる機能が付け加わりました。これらの様々な機能は、それぞれ専用の制御PCとモニターによってデータ表示され、それらはインターネットを通じて外部とライブ共有できるようになっています（図4）。内外の研究者との共同研究によって、厚い試料の格子欠陥観察（図5）、水素脆性のようなガス環境中の機械試験、触媒反応などの化学反応機構解明（図6）などに供され、今や世界で最も稼働率の高い装置となっています。

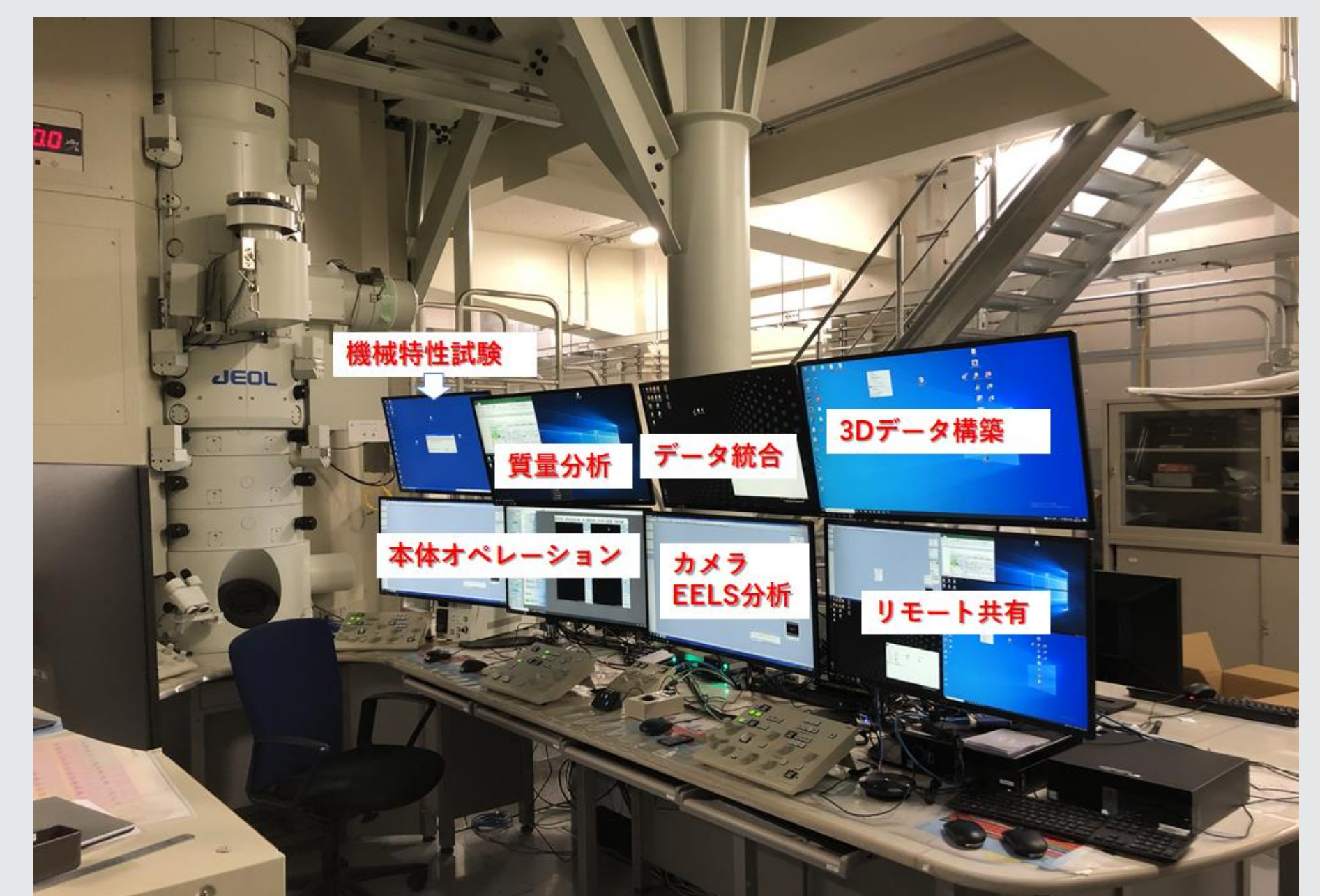


図4 反応科学超高压電子顕微鏡の操作デスク付近の写真。

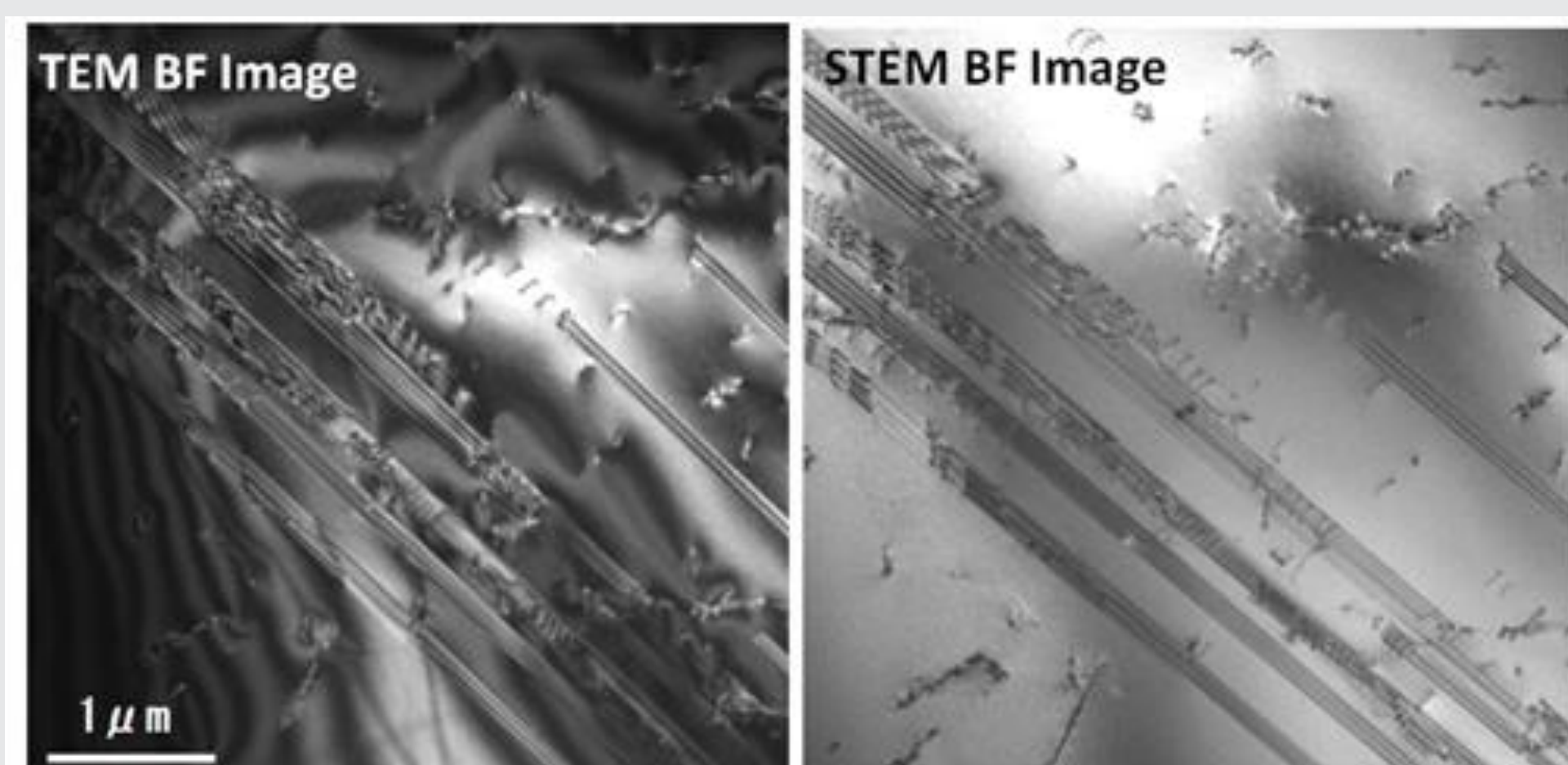


図5 金属中の積層欠陥のTEMモード像（左）とSTEMモード像（右）の比較。STEMモードでは回折コントラストが平均化され、厚い試料でも鮮明に観察可能。

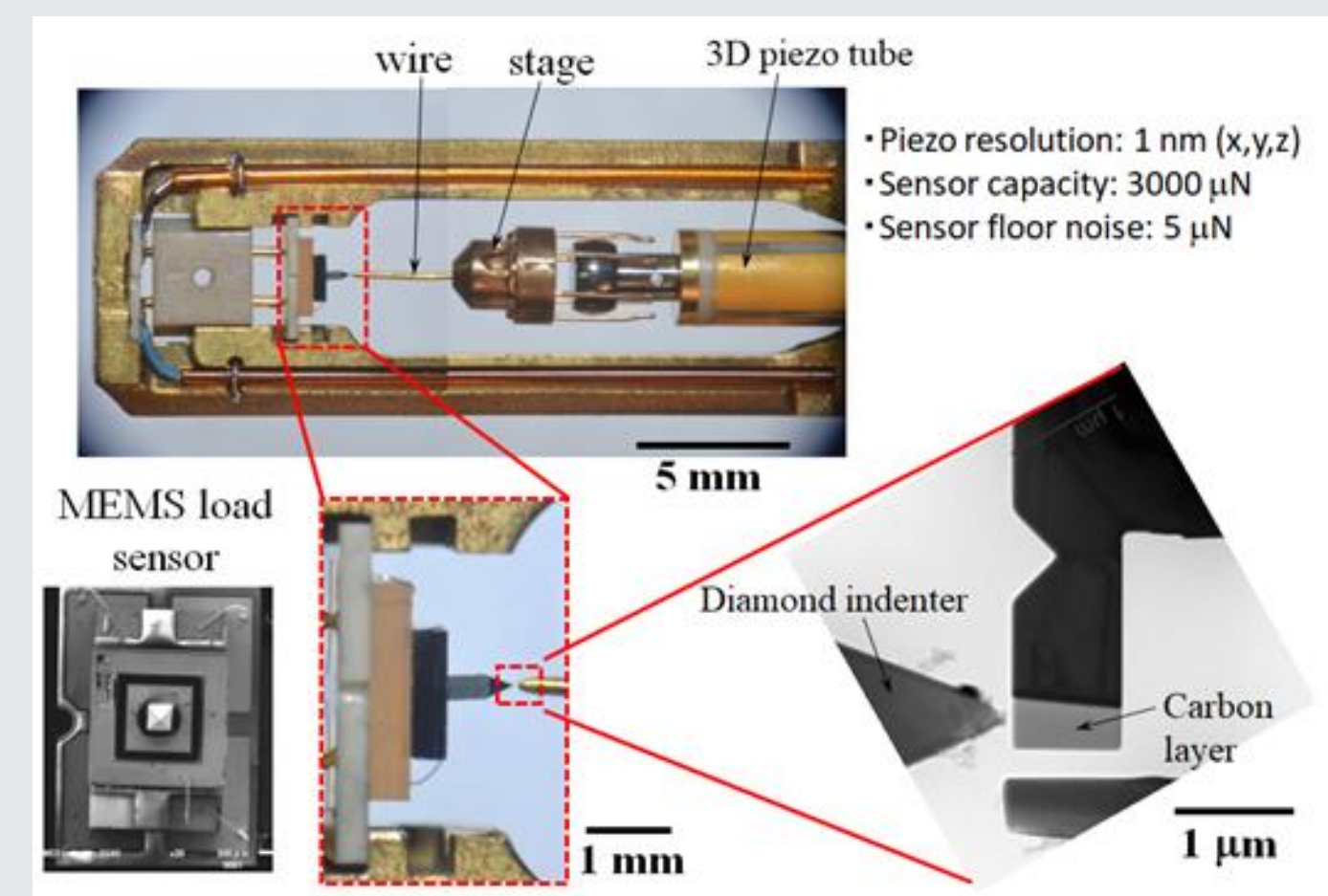


図6 MEM技術によって開発されたTEM内微小押し込み試験要試料ホルダー、ガス環境中で機械特性と構造変化の同時観察。

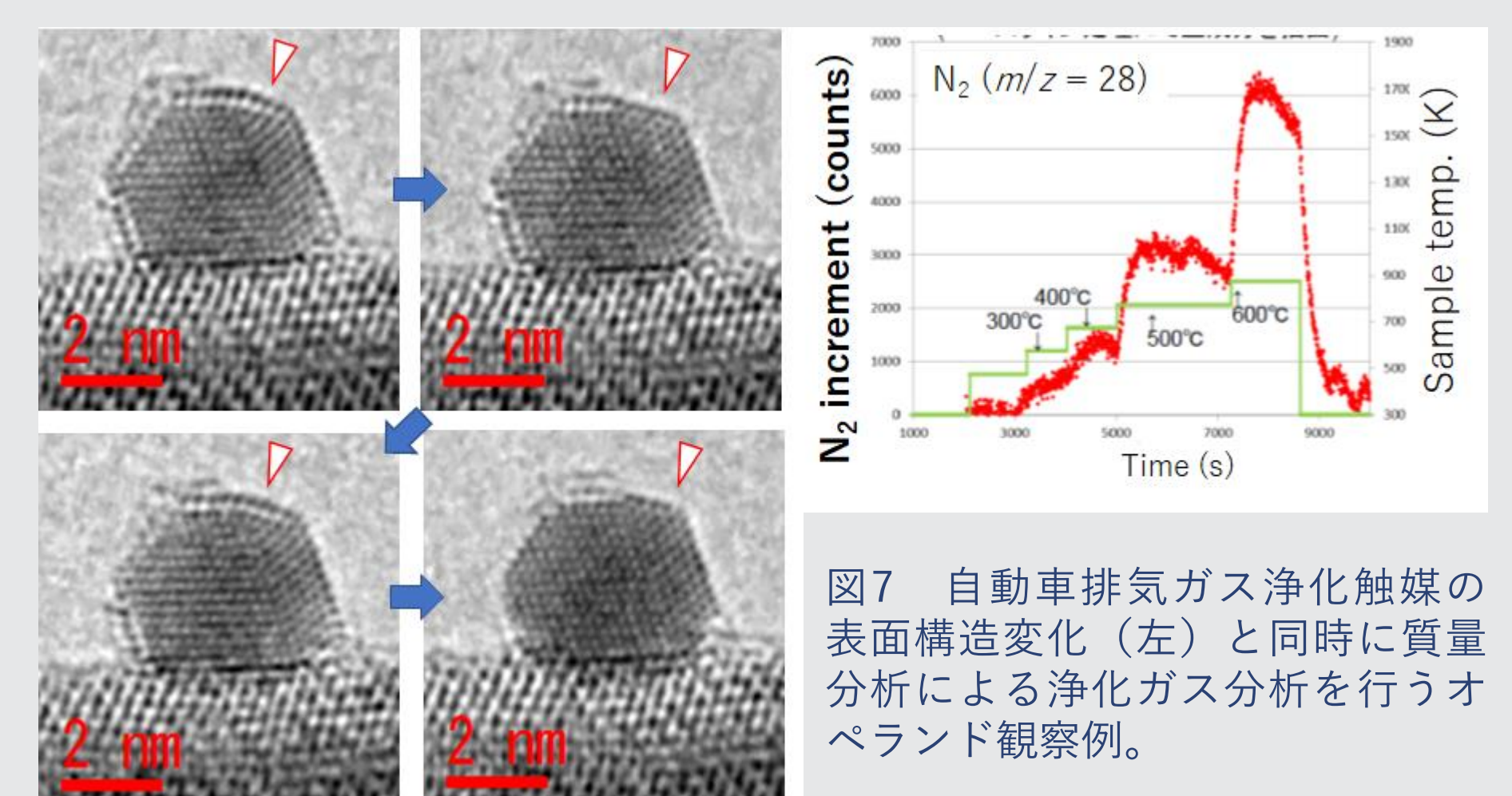


図7 自動車排気ガス浄化触媒の表面構造変化（左）と同時に質量分析による浄化ガス分析を行うオペランド観察例。