

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料
〔令和2（2020）年度 研究進捗評価用〕

平成29年度採択分
令和2年3月31日現在

原子・イオンダイナミクスの超高分解能直接観察に基づく
新材料創成

Atom-by-atom imaging of ion dynamics in nano-structures
innovation

課題番号：17H06094

幾原 雄一（IKUHARA, YUICHI）

東京大学・大学院工学系研究科・教授



研究の概要（4行以内）

本研究では、原子分解能走査透過型電子顕微鏡法(STEM)による高速観察手法、並びに各種その場観察法の開発を進める。両手法を融合したその場観察実験により拡散、変形・破壊、イオン伝導等の諸現象に伴う原子・イオンダイナミクスの超高分解能直接観察を行い、ナノ構造設計・制御指針を確立、新物質・新材料開発の基礎・基盤学理を構築することを目指す。

研究分野：工学

キーワード：原子・電子構造評価

1. 研究開始当初の背景

材料・デバイスのマクロな特性は、その内部に形成された界面、表面、点欠陥などのナノレベルの微細構造（ナノ構造）と密接に関連している。したがって、革新的な高性能・高性能材料を創出するためには、ナノ構造と機能発現の本質的メカニズムを解明し、その知見に立脚した材料設計を行う必要がある。材料内部に局在するナノ構造を解明するためには、原子分解能走査透過型電子顕微鏡（STEM）が非常に有効であるが、現状は静的な観察に留まっており、各種機能が発現するダイナミックな環境下での直接観察までには至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、最先端原子分解能STEM法を、材料内部の超ミクロ現象の動的観察手法へと大きく進化させ、材料ナノ構造形成、機能発現の原子・イオンダイナミクスを可視化することを目指す。具体的には、構造材料、機能セラミックス、触媒、電池など、材料内部

のナノ構造とそれに伴う原子・イオンダイナミクスが機能特性発現の鍵となる材料群を対象とする。これより、原子・イオンダイナミクスの超高分解能直接観察に基づくナノ構造設計・制御指針を確立し、新物質・新材料開発の基礎・基盤学理を構築することを最終的な目的とする。

3. 研究の方法

原子・イオンダイナミクスの直接観察を行うためには、原子分解能STEMの時間分解能を飛躍的に向上させる必要がある。このため、電子プローブ高速スキャンシステム並びに高速検出システムを開発し高速観察手法の確立を図る。また、実環境下にて発現する原子・イオンダイナミクスをSTEM内において再現するため、STEM観察下において温度や荷重、電位といった試料環境を高精度にかつ安定に制御するその場観察法の開発を進める。開発の完了した装置・手法を順次投入し、高空間・高時間分解能での原子・イオンダイナミクス観察を実施する。観察結果に基づいて、STEM分光法やプローブ顕微鏡を用いた局所物性測定、理論計算等を行い、原子・イオンダイナミクスと材料物性との相関性を明らかとする。上記手法を様々な材料系へ適用することにより、材料ナノ構造の原子・イオンダイナミクスの超高分解能直接観察に基づく物質・材料創成を目指す。

4. これまでの成果

(1) 高速STEM法の開発
STEM法は、数十pm程に収束した電子ブ

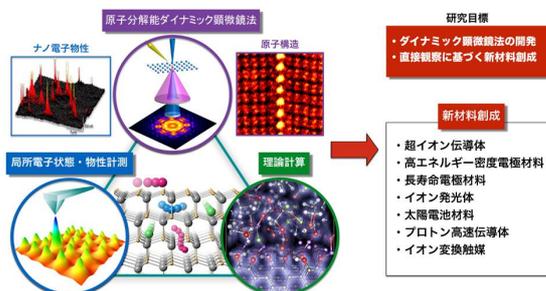


図1 本プロジェクトの概要

ローブにて試料を走査、透過・回折した電子を検出し原子像を得るものである。従って、STEM法における時間分解能は走査速度および検出速度により大きな制約を受け、一般的な原子像の取得速度は1~2フレーム/秒(fps)程度となっている。本研究ではSTEM像取得速度の高速化のため、走査コイルの低インダクタンス化による電子線走査システムおよび高速シンチレータを用いた検出システムの開発を行った。現有のSTEM(ARM-300F, JEOL, 300kV)にて動作試験を行った結果、512×512pixelの原子像が最高25fpsで取得できることが確認され、STEMによるテレビレートの動画取得が実現された。また、STEM法の空間分解能向上のための開発研究も同時に推進した。ARM-300Fに新規収差補正装置を搭載することにより40.5pm(世界記録)を達成している。本成果は論文1にて公表している。

(2) その場機械試験法の開発と応用

変形や破壊現象の本質は荷重荷荷に伴う原子変位や原子結合の破断である。これらを直接観察するため、その場機械試験法の開発と応用研究を行っている。図2(a)はその場ナノインデンテーション実験によりZr添加 Al_2O_3 Σ13粒界の破壊現象を捉えたTEM像である。粒界に沿って亀裂が生じていることが確認できる。図2(b)は粒界破面の原子構造を観察したSTEM像である。試料端部の第一層および第二層に強いコントラストが現れており、これはZr原子カラムに対応している。このことよりZr偏析層内において亀裂が進行したことが明らかとなった。また理論計算により、この破壊形態はZr酸化物の安定な配位環境と深く関連すると考察された。本成果は論文2にて公表している。

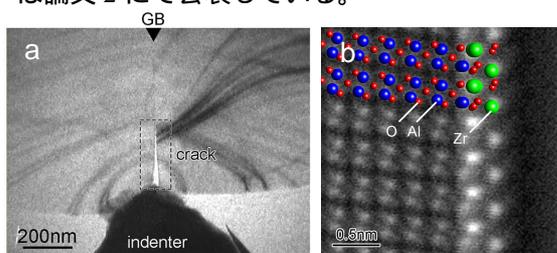


図2 (a)その場インデンテーション実験による粒界亀裂の形成。(b)粒界破面の原子像と理論構造モデル。

(3) 格子欠陥局所構造における物性評価

原子・イオンダイナミクスは転位、粒界、異相界面といった局所構造において優位に生じ、材料物性に様々な影響を与える。従って、原子・イオンダイナミクス観察の前段階として静的観察により局所構造と物性との相関を詳細に解析している。図3(a)はイットリア安定化ジルコニア(YSZ)中の転位コアのSTEM像である。図中中央に $b=1/2[110]$ 転位

が確認できる。さらに、STEMによるX線分光を用いてZr、Yの分布を得た。これらのデータより転位局所のイオン伝導率のバルクに対する比率を解析した(図3(b))。転位下部にイオン伝導率の高い領域が形成されており、転位がイオン伝導パスとして機能することが明らかとなった。詳細は論文3にて報告している。

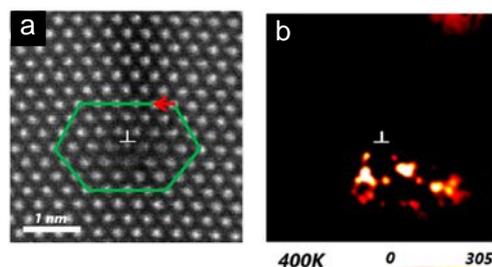


図3 (a)YSZ中の転位コアの原子像。(b)転位コア近傍におけるイオン伝導率(バルク比)。

5. 今後の計画

これまで開発してきた各要素技術を融合し、種々の結晶性材料の局所構造における原子・イオンダイナミクス直接観察実験を遂行する。拡散、変形・破壊、イオン伝導等の諸現象に伴う原子レベルの動的挙動と物性との相関を探究していく計画である。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む) 論文

1. S. Morishita, R. Ishikawa, Y. Kohno, H. Sawada, N. Shibata, Y. Ikuhara, "Attainment of 40.5 pm spatial resolution using 300 kV scanning transmission electron microscope equipped with fifth-order aberration corrector", *Microscopy* **67**, 46-50, (2018)
2. S. Kondo, A. Ishihara, E. Tochigi, N. Shibata, and Y. Ikuhara, "Direct observation of atomic-scale fracture path within ceramic grain boundary core," *Nature Communications* **10**, 2112 (2019)
3. B. Feng, R. Ishikawa, A. Kumamoto, N. Shibata, and Y. Ikuhara, "Atomic Scale Origin of Enhanced Ionic Conductivity at Crystal Defects," *Nano Letters* **19**, 2162-68 (2019)

他

受賞

1. Yuchi Ikuhara, Hatsujiro Hashimoto Medal, International Federation of Societies for Microscopy, September 14, 2018
2. 幾原雄一 報公賞, 公益社団法人服部報公会, 2017.10.06

他

7. ホームページ等

○結晶界面工学研究室(幾原雄一研究室)
<http://interface.t.u-tokyo.ac.jp/japanese/index.html>
 ○本特別推進研究特設ページ
<http://interface.t.u-tokyo.ac.jp/tokusui/index.html>