

真の意味での放射光と 電子顕微鏡のコラボ分析への期待

名古屋大学 未来材料・システム研究所

高度計測技術実践センター 電子顕微鏡計測部

超高压電子顕微鏡施設 施設長

武藤俊介

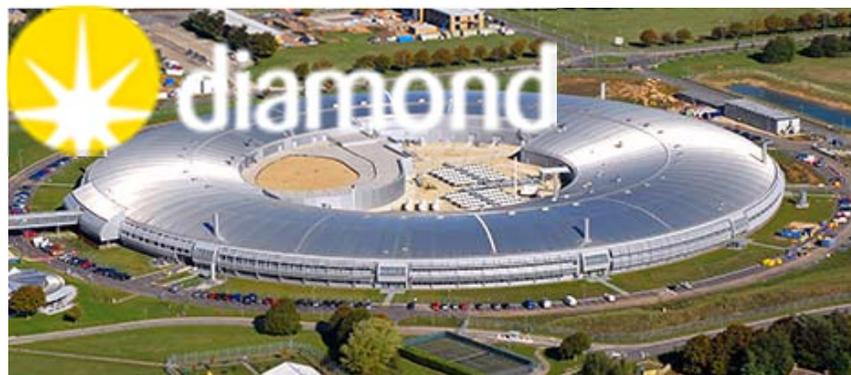
グリーンビークルへの材料学的課題

- 環境への配慮: 排気ガス NO_x , CO_2 , C_xH_y
- 省エネルギー: 資源問題, 高効率

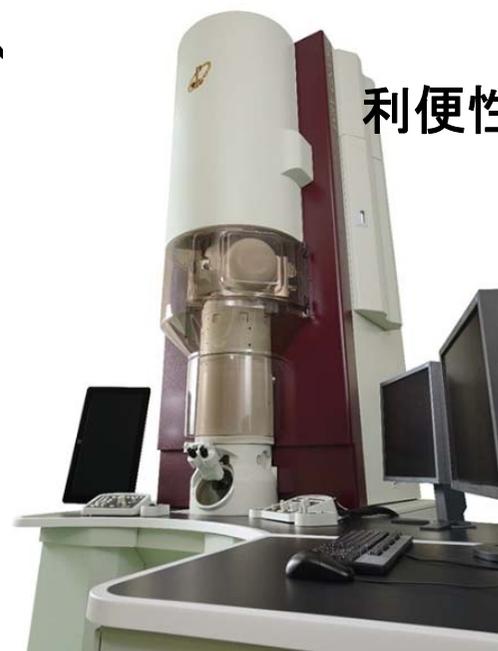


解析支援設備間連携の現状

放射光－TEM連携（励起・吸収分

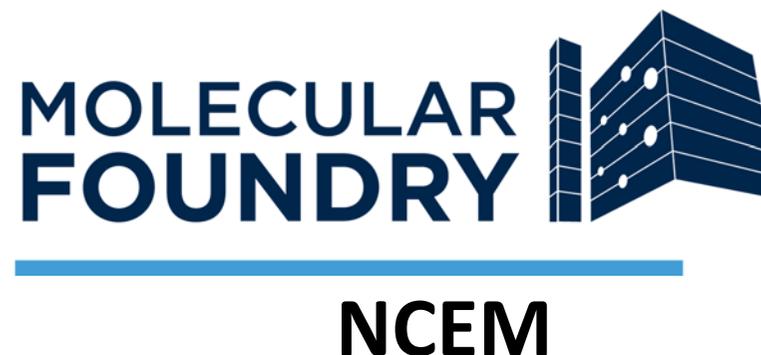


定量性・汎用性



利便性・空間分解能

electron Physical Science Imaging Centre (ePSIC)



連携が進まないのは何故か

- ✓測定原理基礎に対する理解不足

 - 科学的無知

 - カタログ的知識による先入観

 - ノウハウ主義

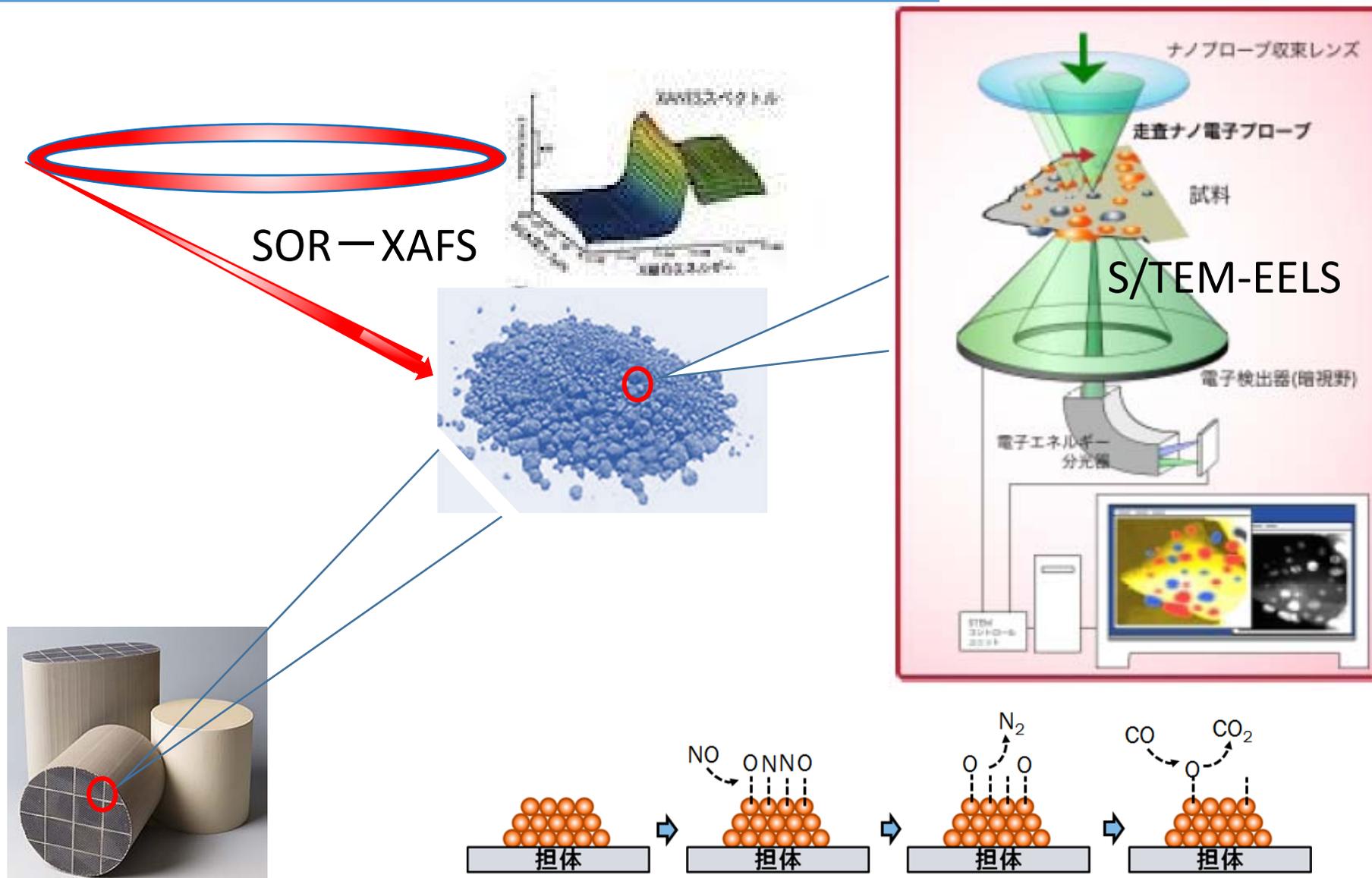
- ✓セクト主義の弊害

 - 物理学帝国主義 ー見てはいけなーー

 - 大型装置導入の政治利用: 予算獲得のための方便

Let's start physics!

化学反応その場測定：マクロとミクロ マルチスケールな測定の重要性

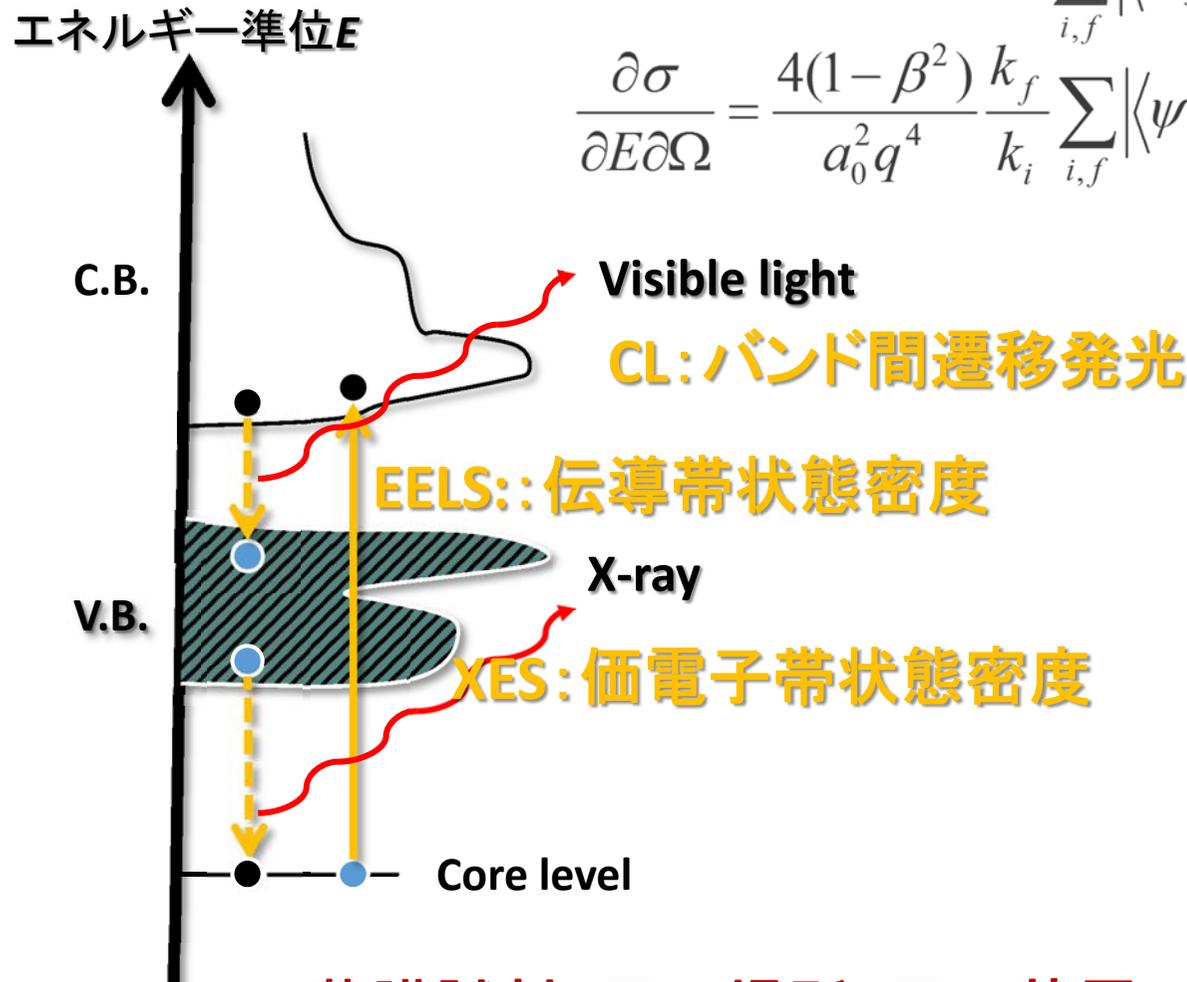


SOR／複合電子分光で得られる情報

SOR-XAFS vs. TEM-EELS

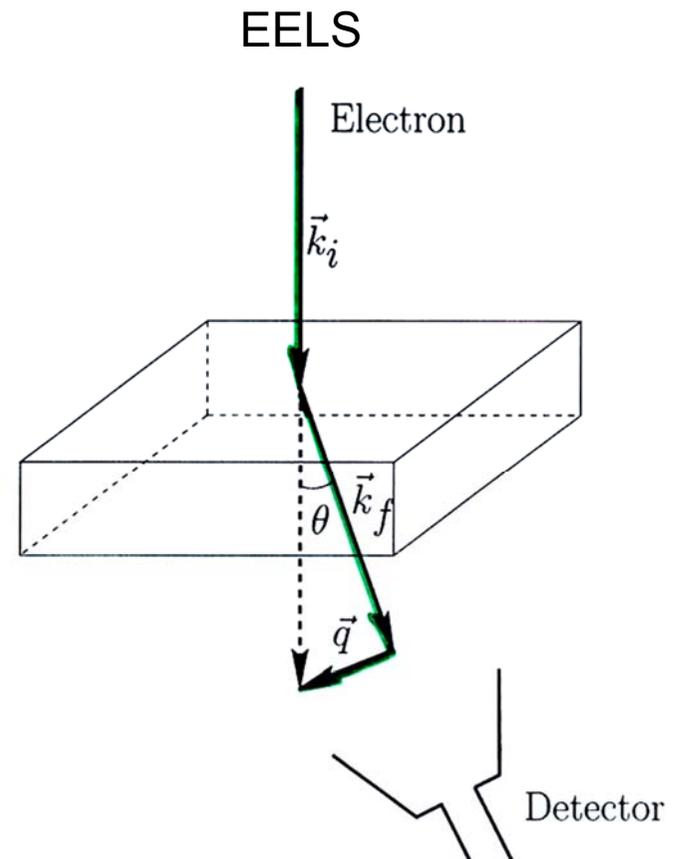
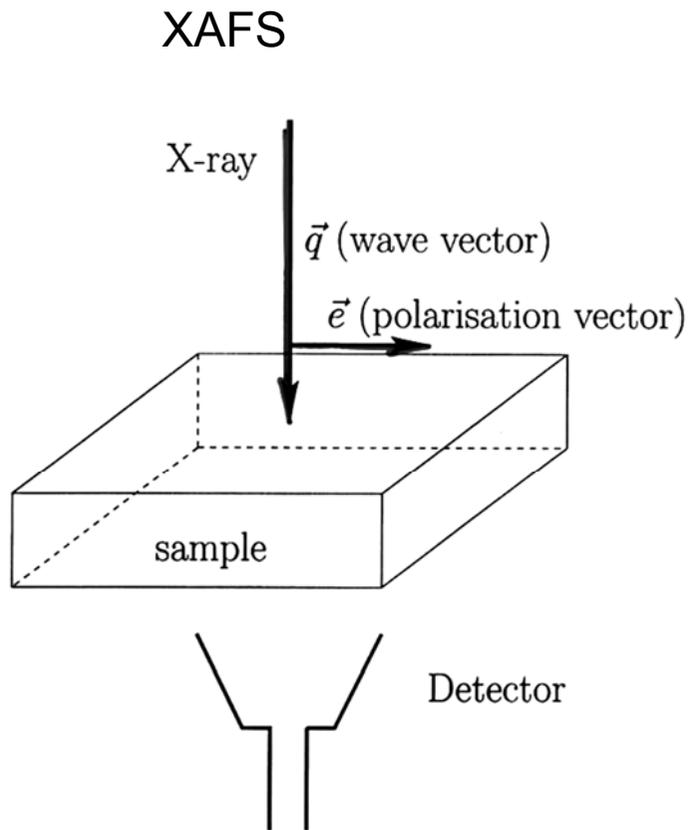
$$\sigma_{XAFS} = 2\pi h \alpha \omega \sum_{i,f} \left| \langle \psi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - E)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial E \partial \Omega} = \frac{4(1-\beta^2)}{\alpha_0^2 q^4} \frac{k_f}{k_i} \sum_{i,f} \left| \langle \psi_f | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - E)$$



一つの薄膜試料・同一場所・同一装置で多角的・相補的測定

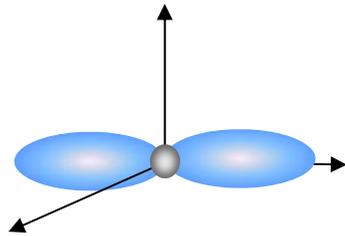
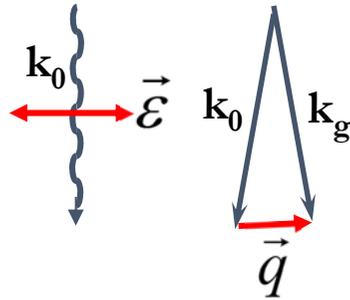
EELS検出における運動量保存則とX線偏光



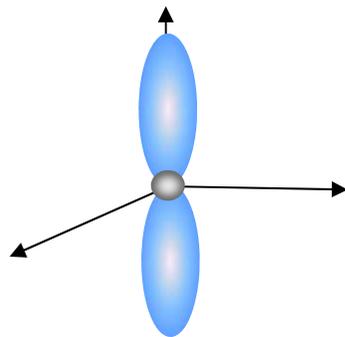
The search light effect

K-edge

Probe empty
p orbitals

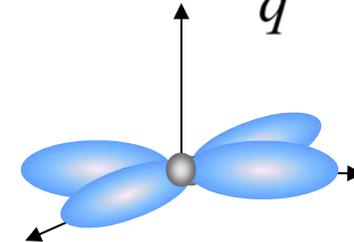
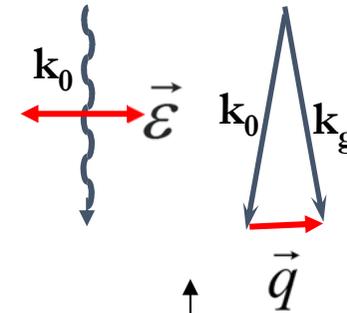


Large absorption

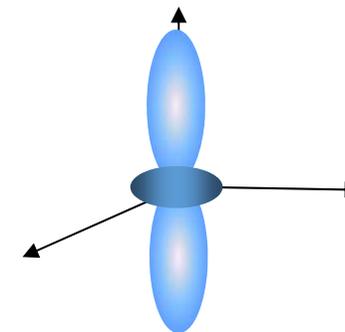


Little absorption

Probe empty
d orbitals



Large absorption

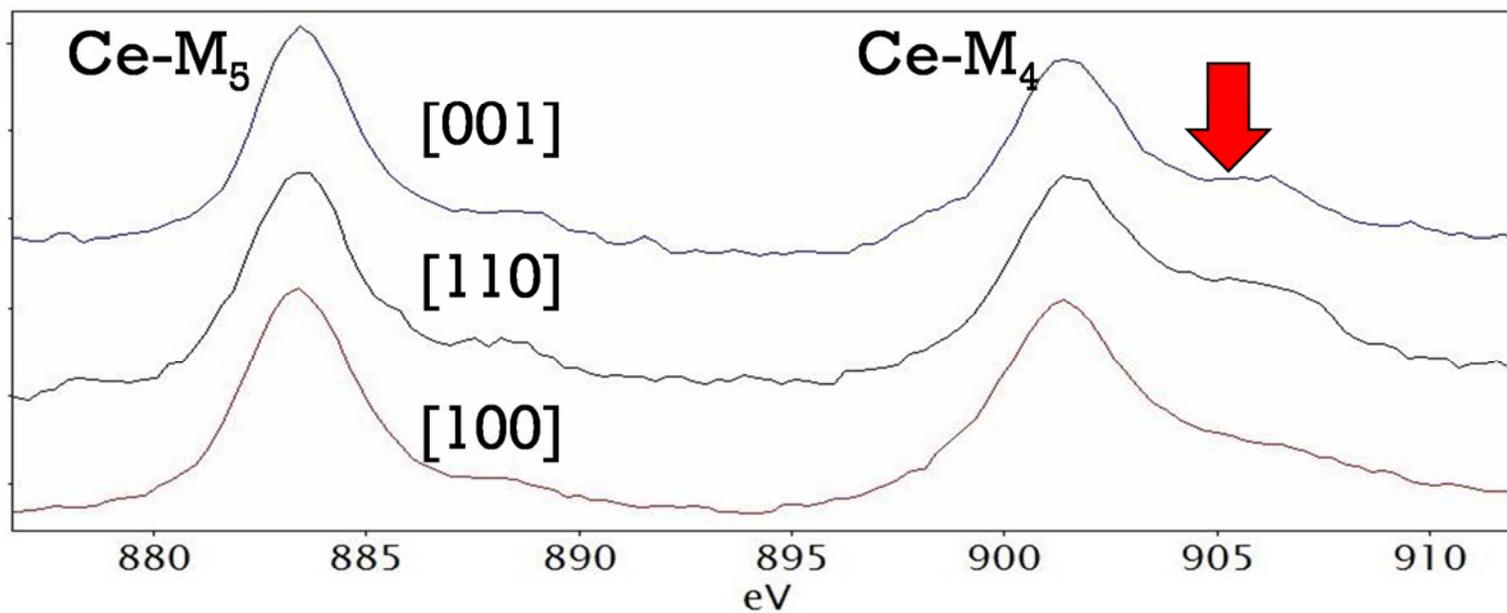
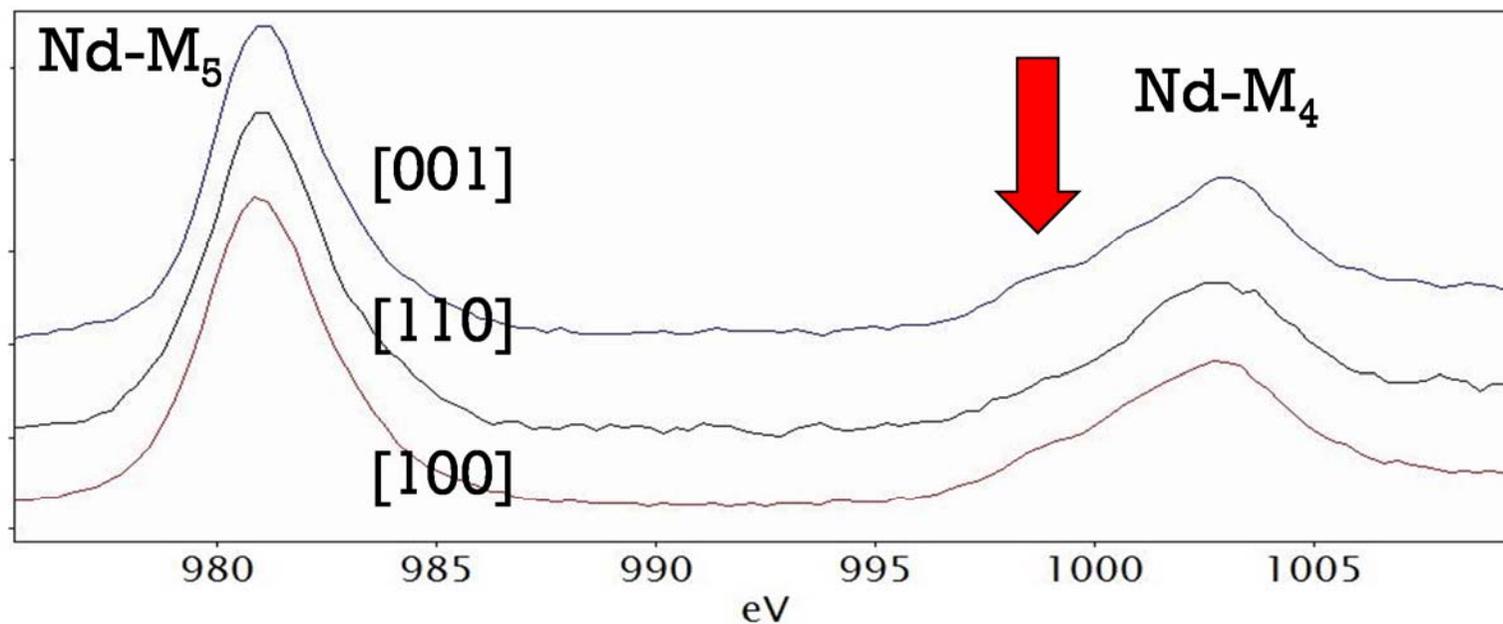


Little absorption

$$\vec{q} \cdot \vec{R} \approx \text{large}$$

$$\vec{q} \cdot \vec{R} \sim 0$$

Electron Linear Dichroism測定(単結晶粒)



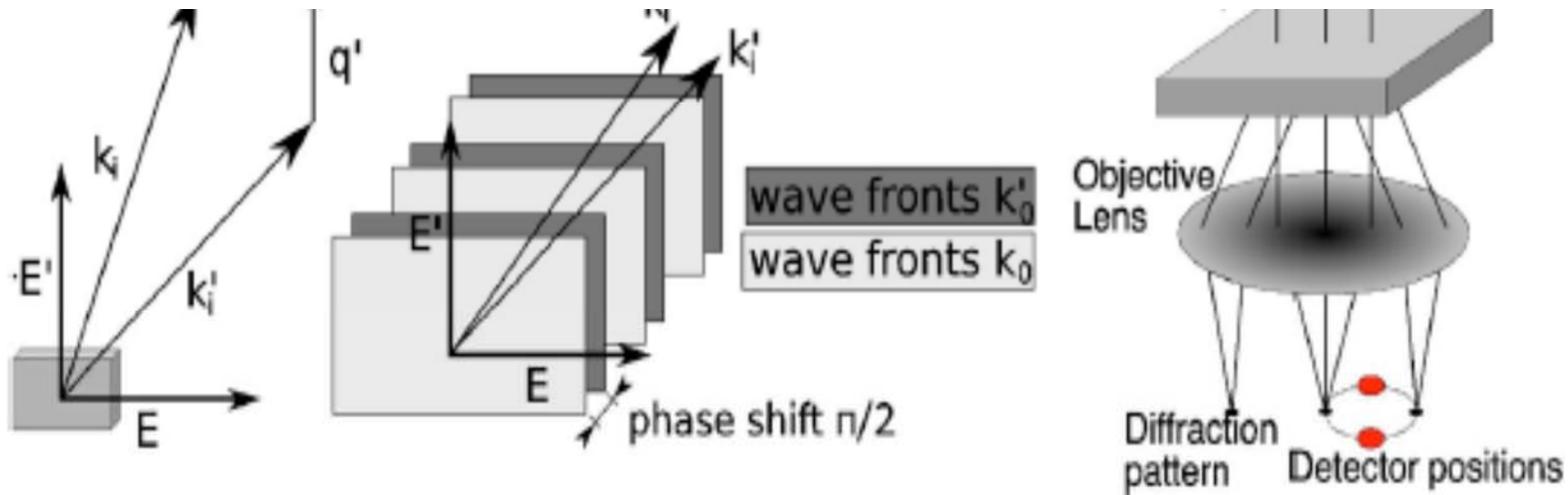
XMCD vs. EMCD

$$\sigma_{XAFS} = 2\pi h \alpha \omega \sum_{i,f} \left| \langle \psi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - E)$$

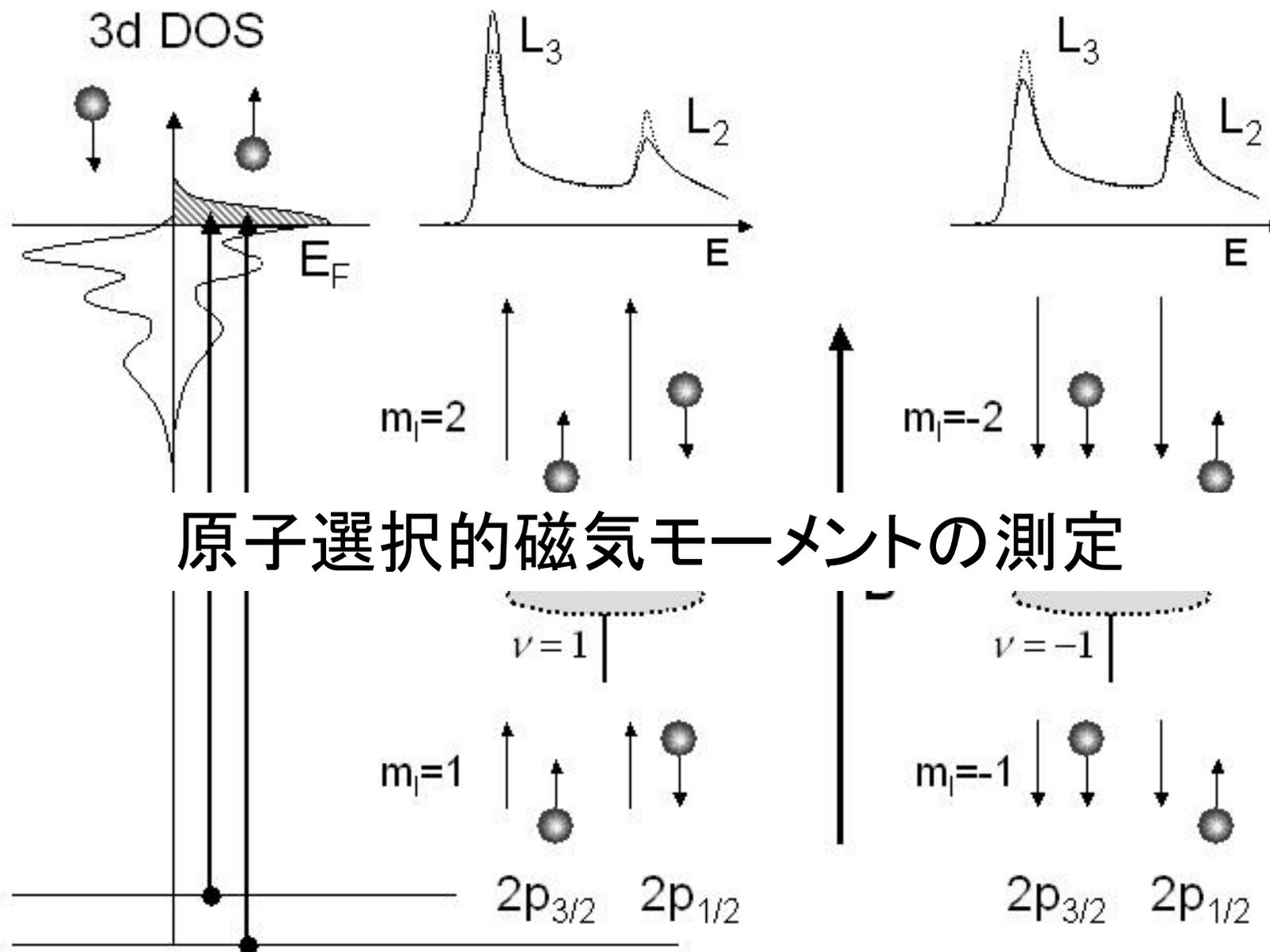
$$\frac{\partial \sigma}{\partial E \partial \Omega} = \frac{4(1 - \beta^2) k_f}{a_0^2 q^4 k_i} \sum_{i,f} \left| \langle \psi_f | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - E)$$

偏光ベクトル: $\mathbf{\epsilon} \pm i \cdot \mathbf{\epsilon}'$ ↔ 運動量移送ベクトル: $\mathbf{q} \pm i \cdot \mathbf{q}'$

原子選択的磁気モーメントの測定

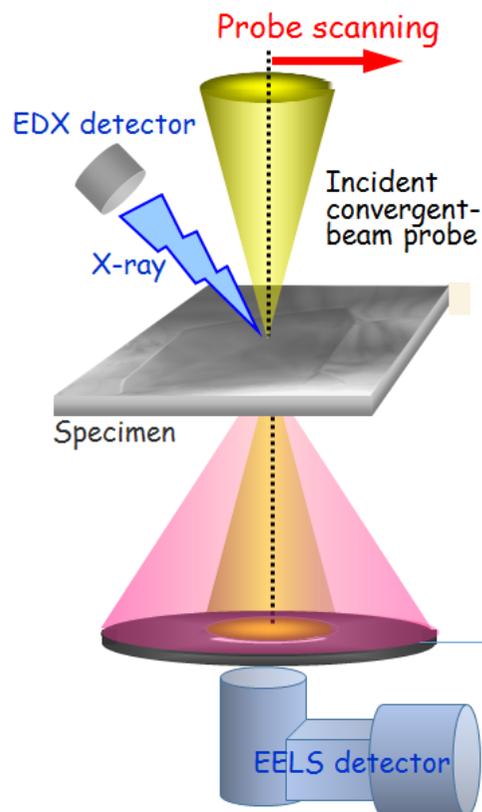


XMCD vs. EMCD

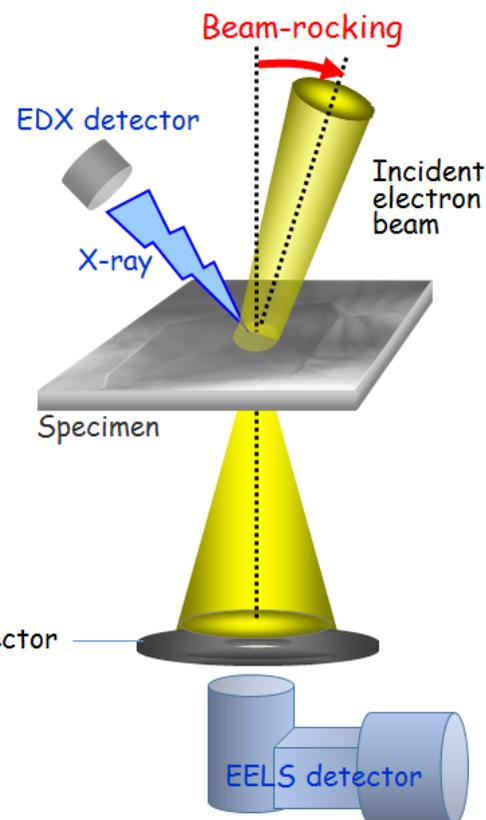


情報・統計処理によるデータ解析手法の応用

STEM: 位置情報

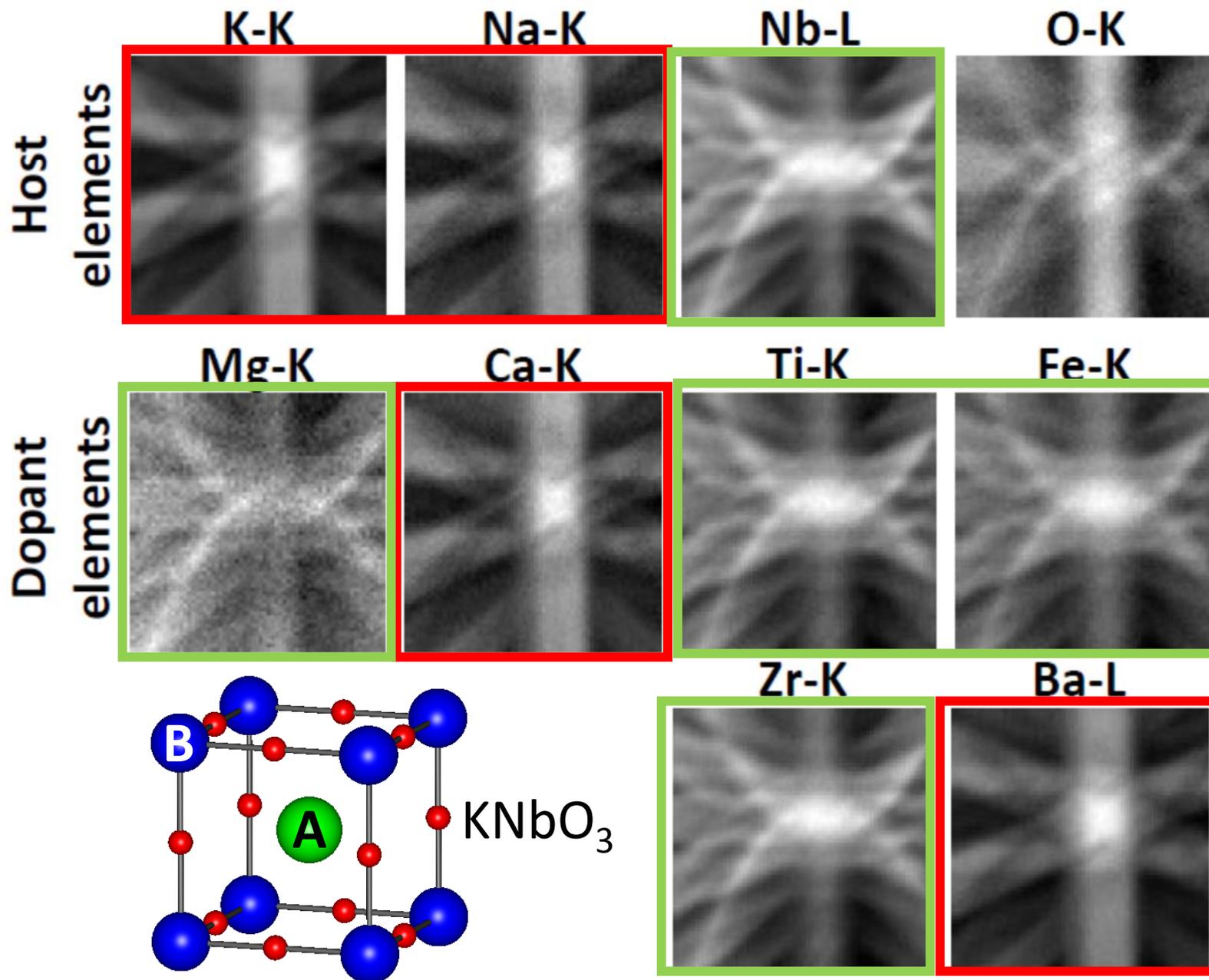


ビームロックング: 回折情報

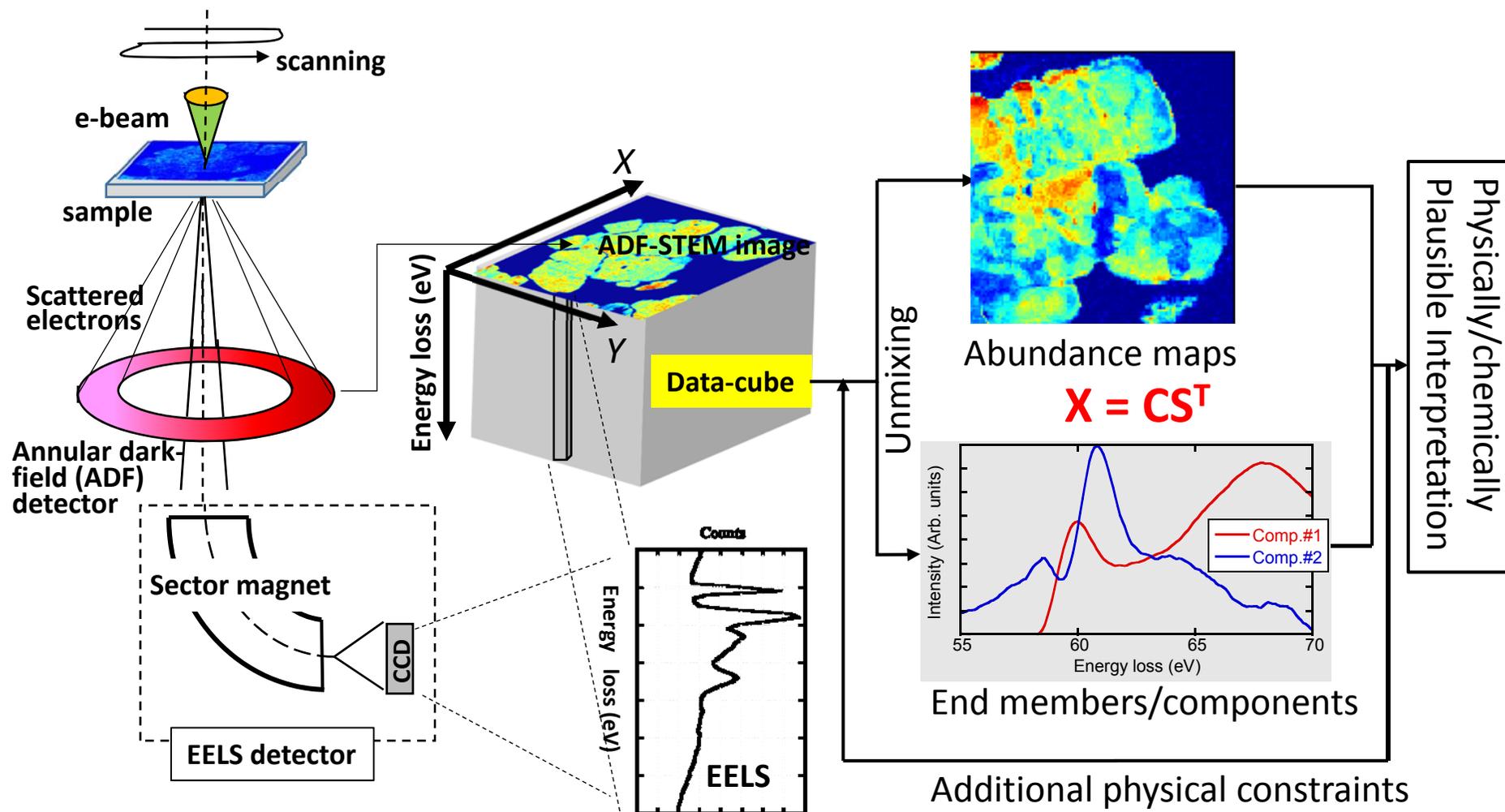


デジタル技術による自動測定がもたらすもの

ビームロッキング: $(K_{1-x}Na_xCaLi)NbO_3$ - α KTiNbO₅-BaZrO₃-MgO-Fe₂O₃

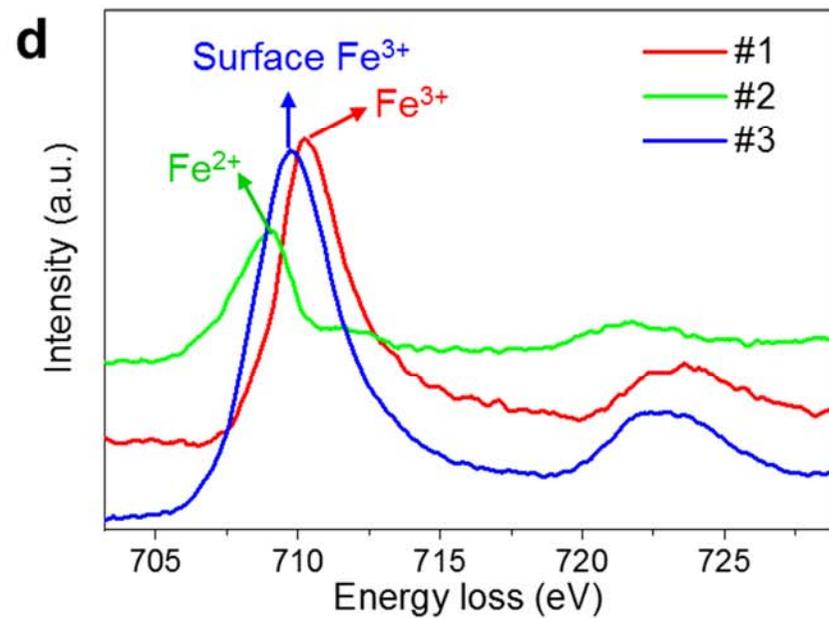
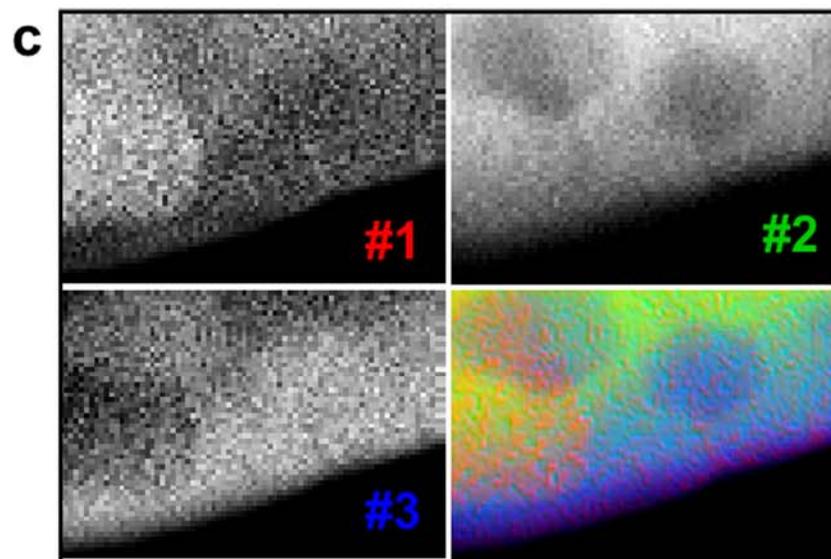
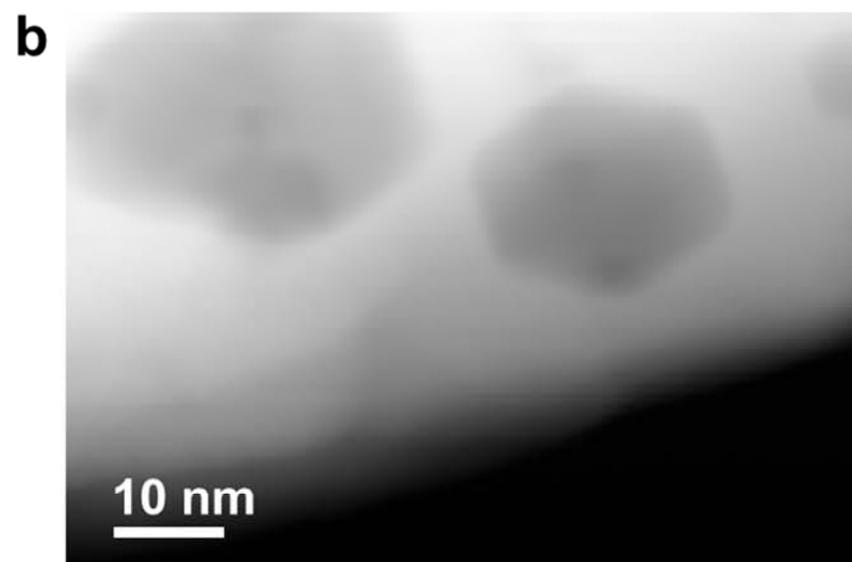
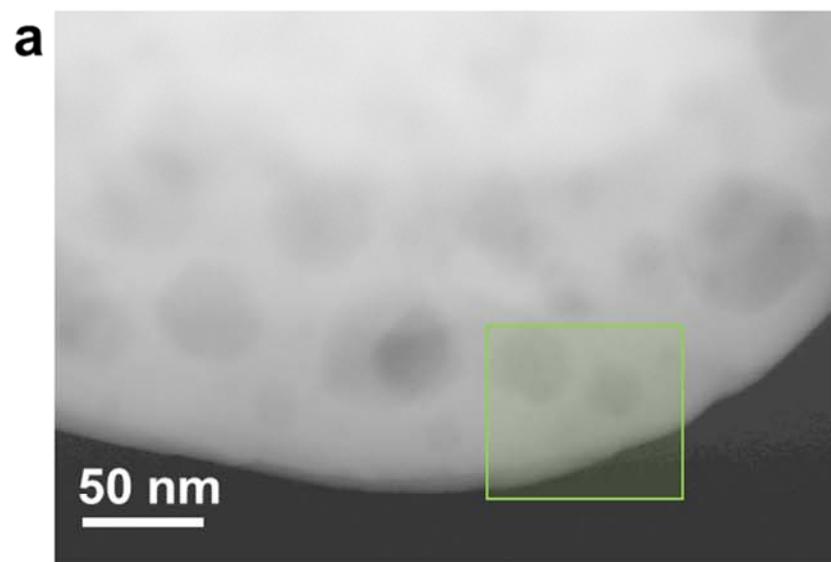


インフォマティクス技術の応用



**Non-negative entries for all the matrices:
Non-negative Matrix Factorization (NMF)**

Tiドーピングヘマタイト光触媒への応用



反応科学超高压走査透過電子顕微鏡システム

JEM-1000K RS

主な装置性能

厚い試料の3次元立体観察
(3次元観察装置)

元素マッピング
(EELS機能、元素分析・解析装置)

ガス環境下での観察
(多機能ガス環境試料室)

元素分析と構造解析が同時に可能
(元素分析、STEM機能)

半導体デバイス等の歪み解析
(3段系集束レンズ)

化学との融合
(元素分析、EELS機能)

物性と原子レベル構造の同時測定
(STEM、EELS機能)



高電圧タンク

重量 20ton
4,000mm (W)
6,800mm (D)
6,700mm (H)

鏡筒部

重量 10ton
5,000mm (W)
7,600mm (D)
3,600mm (H)

除振台

重量 300ton
5,800mm (W)
8,300mm (D)
3,700mm (H)

総重量	約330ton
地上	約10,000mm
地下	約4,000mm
標準加速電圧	1000, 800, 600, 400kV
TEM	点分解能 : 0.15nm (1000kV) 格子分解能 : 0.12nm (1000kV)
STEM	分解能 : 1nm (1000kV)
高電圧発生方式	2タンク方式
高電圧安定度	8×10^{-7} /min
倍率	TEM : 200 ~ 1,200k STEM : 1,000 ~ 2,000k
多機能ガス環境試料室	圧力制御範囲 : 1 ~ 13,300Pa (差動排気方式)
エネルギー分解能	1.5eV以下 (イメージングフィルター)

超高压電子顕微鏡技術の重要性

- 日本独自技術として

 - 厚い試料: FIBサンプルの分析

 - ガス環境セル: 化学反応その場観察

 - STEMトモグラフィー: 3D観察

 - 産業界への貢献

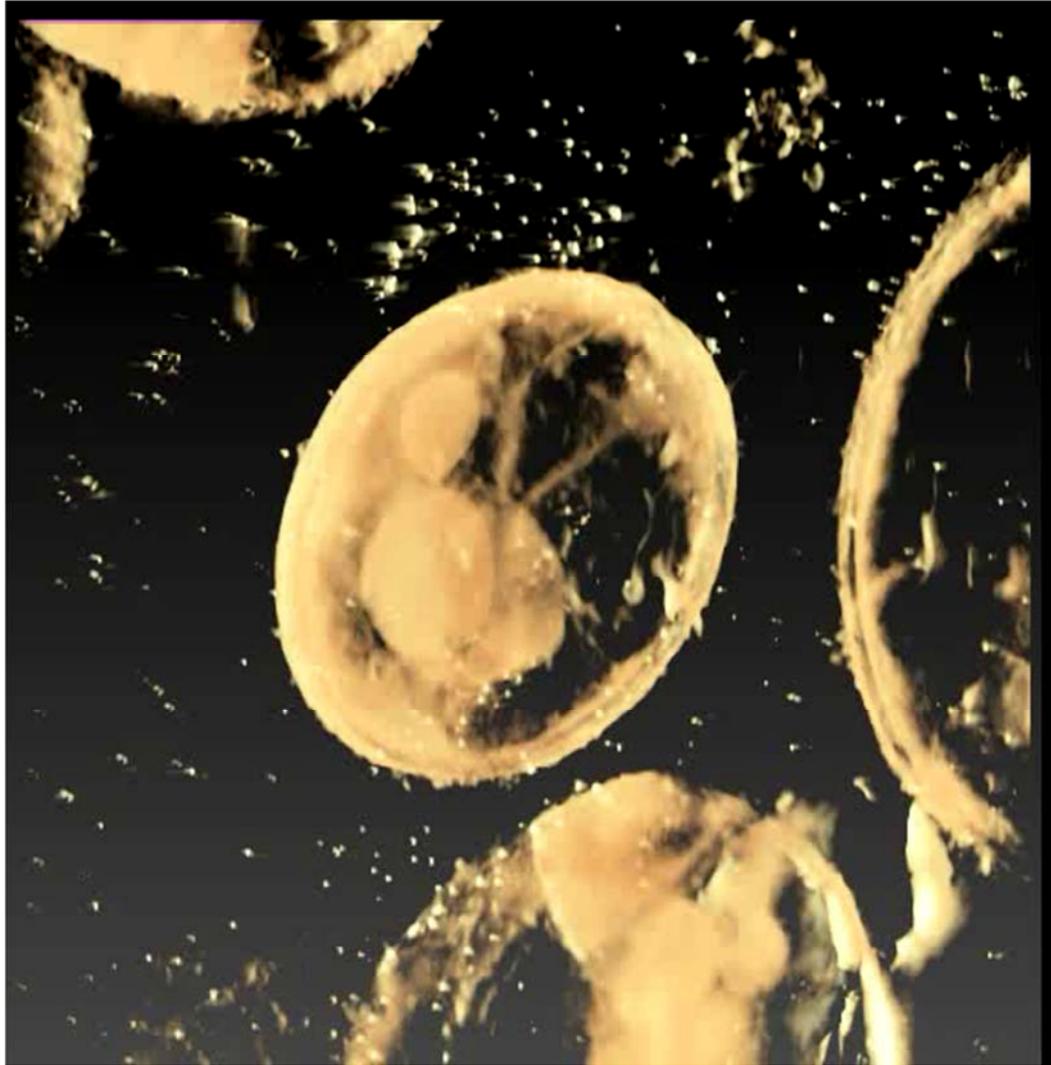
- 新しい物理: 多彩なテクニック

 - 臨界電圧効果

 - 相対論効果

 - 磁性測定

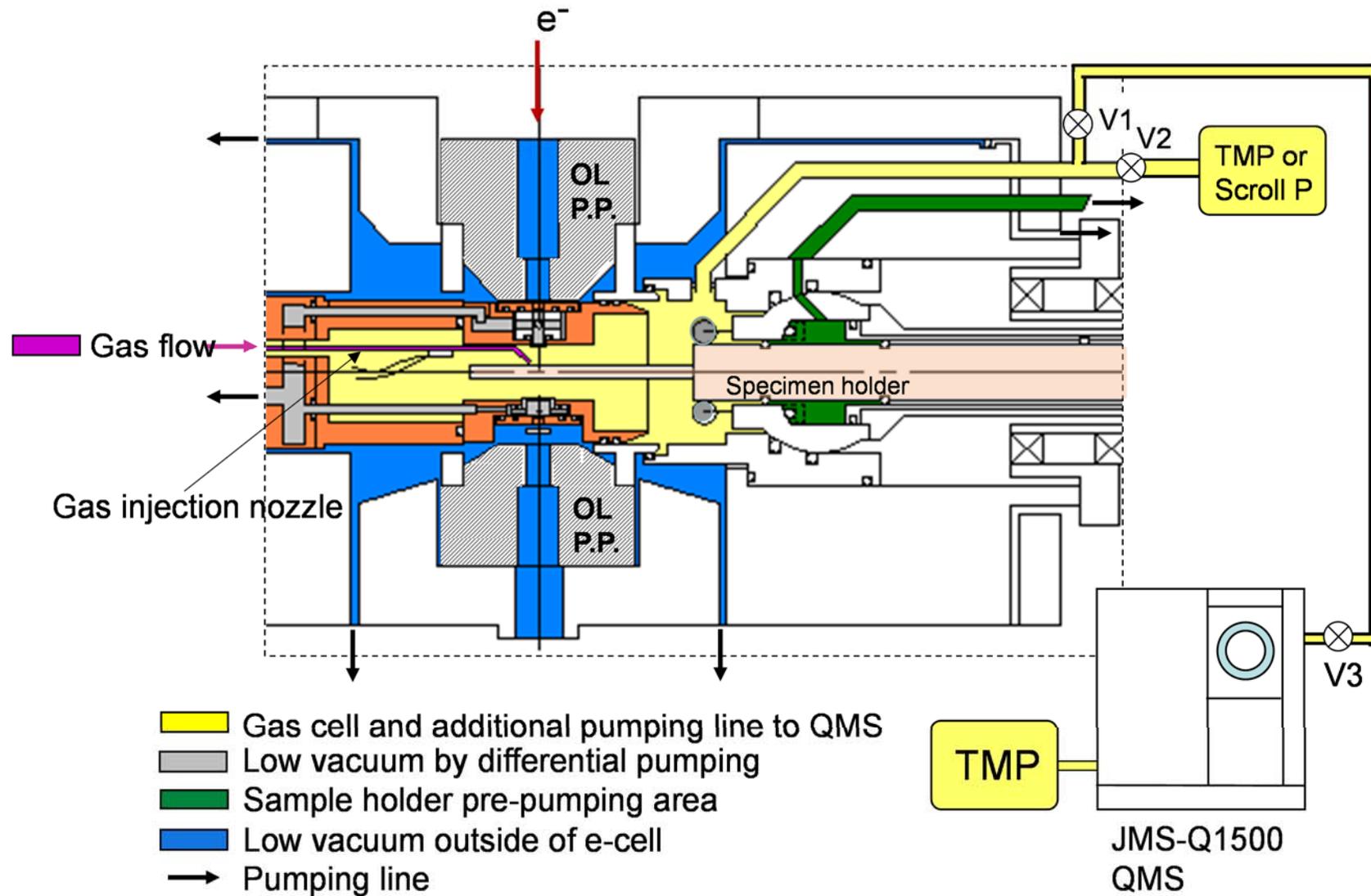
3D reconstructed image of a budding yeast



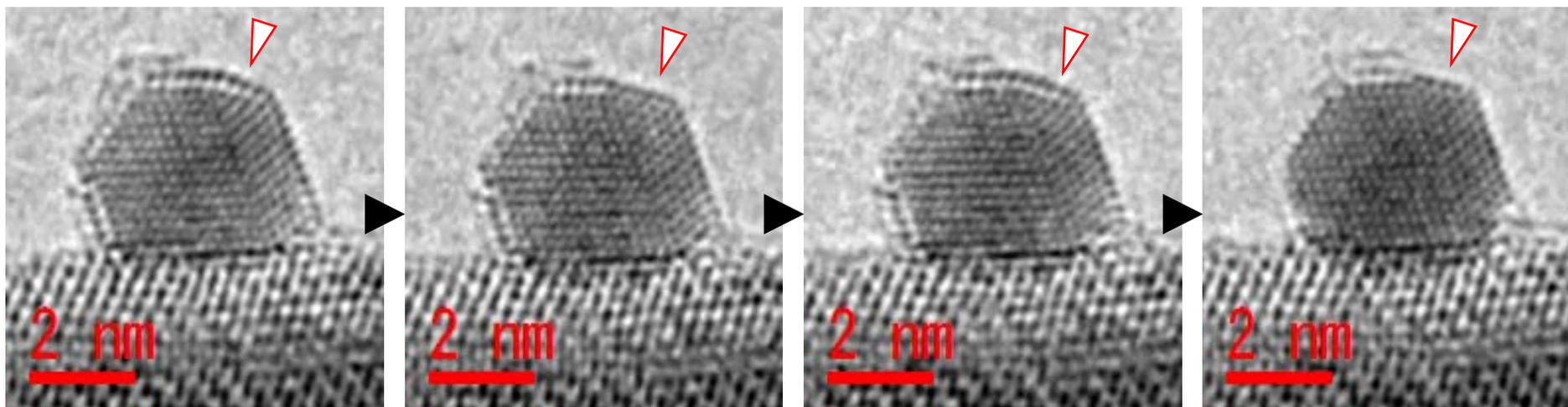
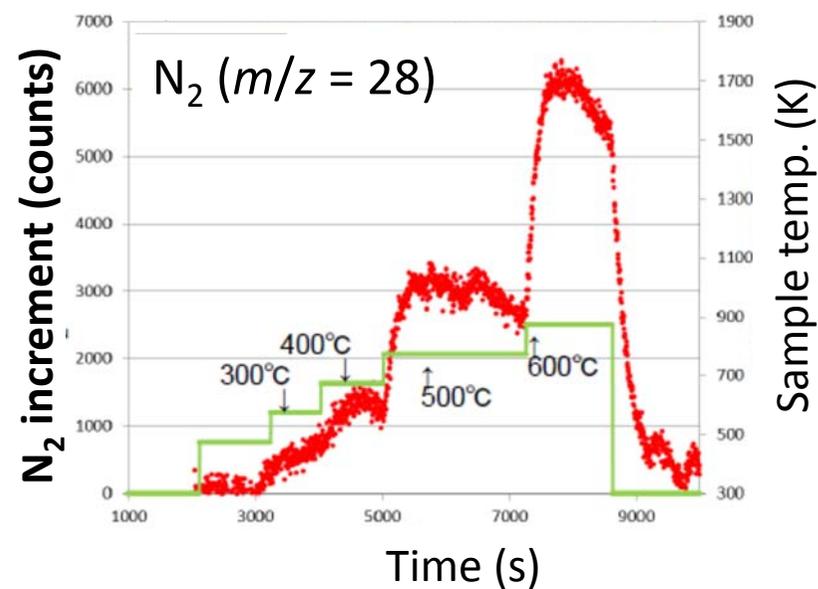
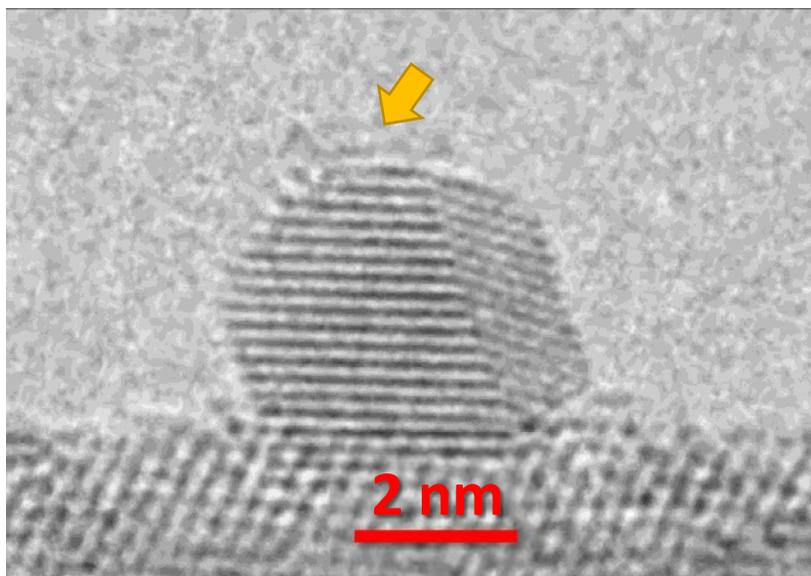
specimen thickness
 $\sim 1\mu\text{m}$

$2\mu\text{m}$

反応科学超高压電子顕微鏡 + 四重極質量分析計



自動車排気ガス浄化触媒オペランド観察 窒素酸化物(NO)の浄化



名大・トヨタ自動車・日本電子 2018年8月10日 共同プレス発表

マルチスケール情報

1 μ m

100~1nm

1nm以下

マクロ物性

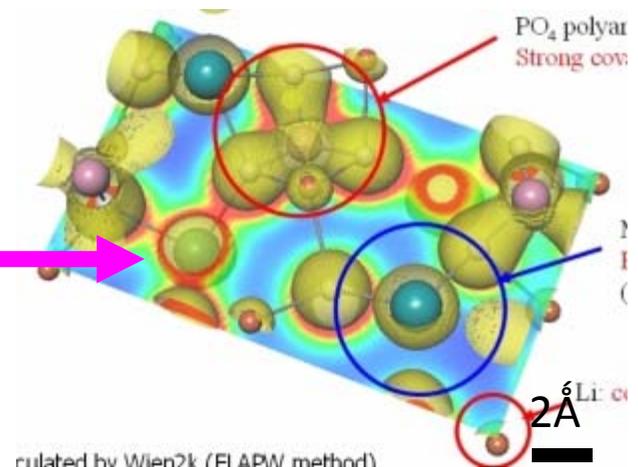
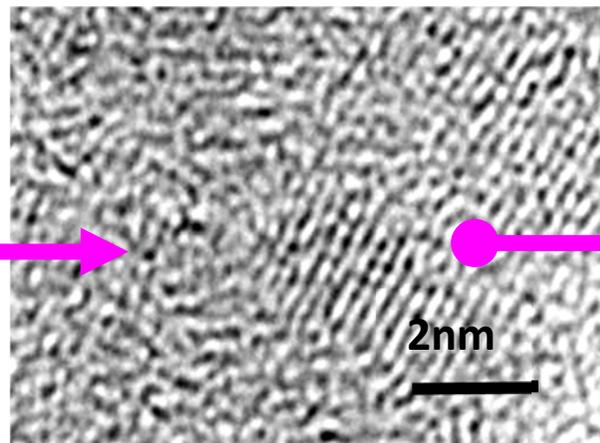
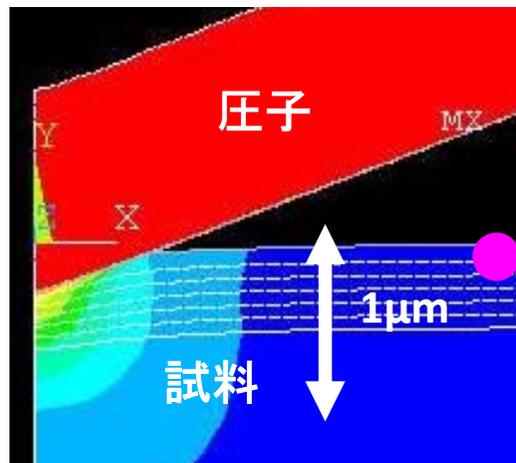
材料組織の像
構造の周期性

分子振動、
局所的な結合状態

ガス反応
形態観察
微小押し込み試験

電子線回折
内部組織
原子分解能像

電子エネルギー損失
分光法(EELS)



80-200 kV級S/TEM群



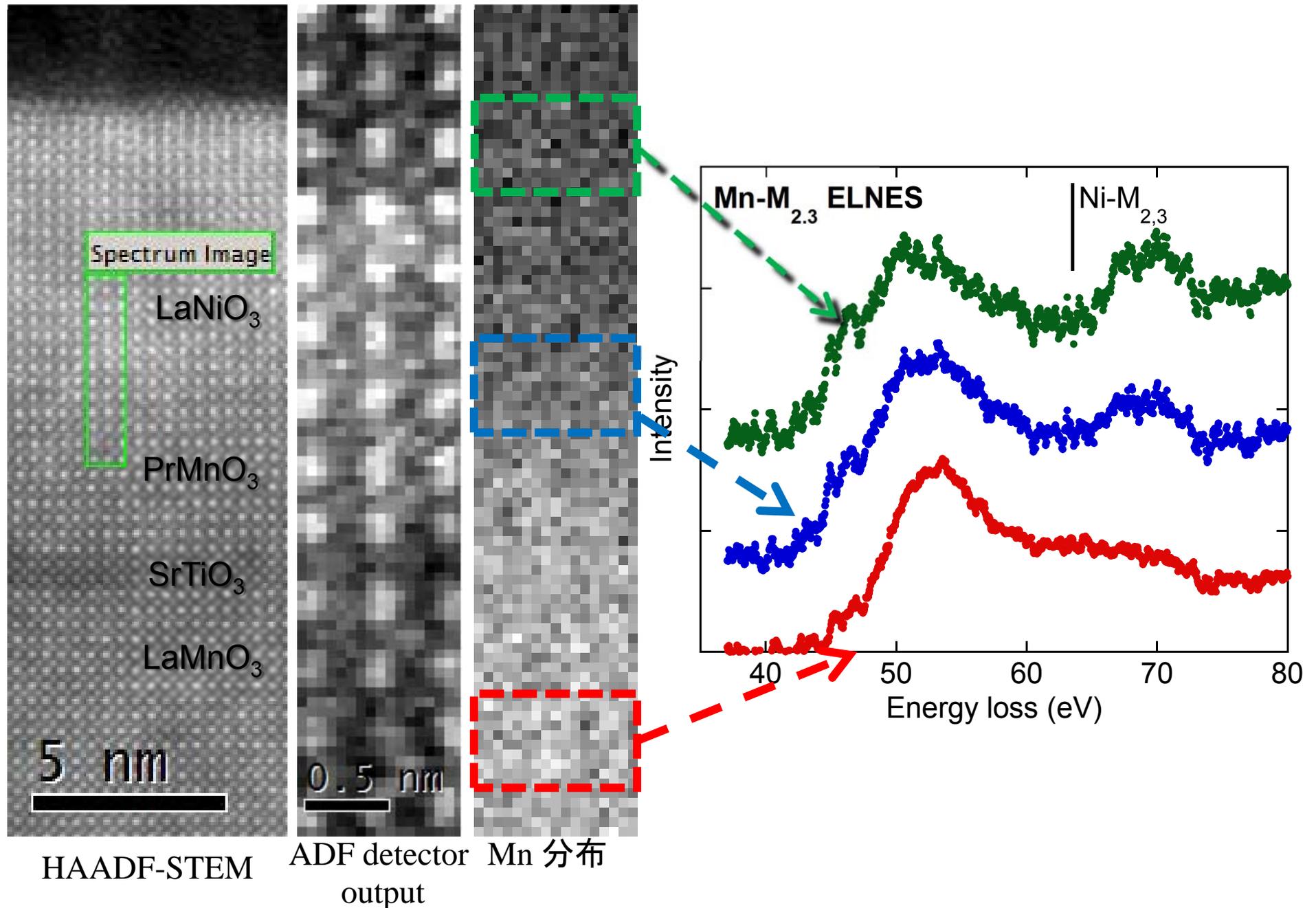
ダブル球面収差補正
分析S/TEM



冷陰極プローブ球面収差補正
分析STEM

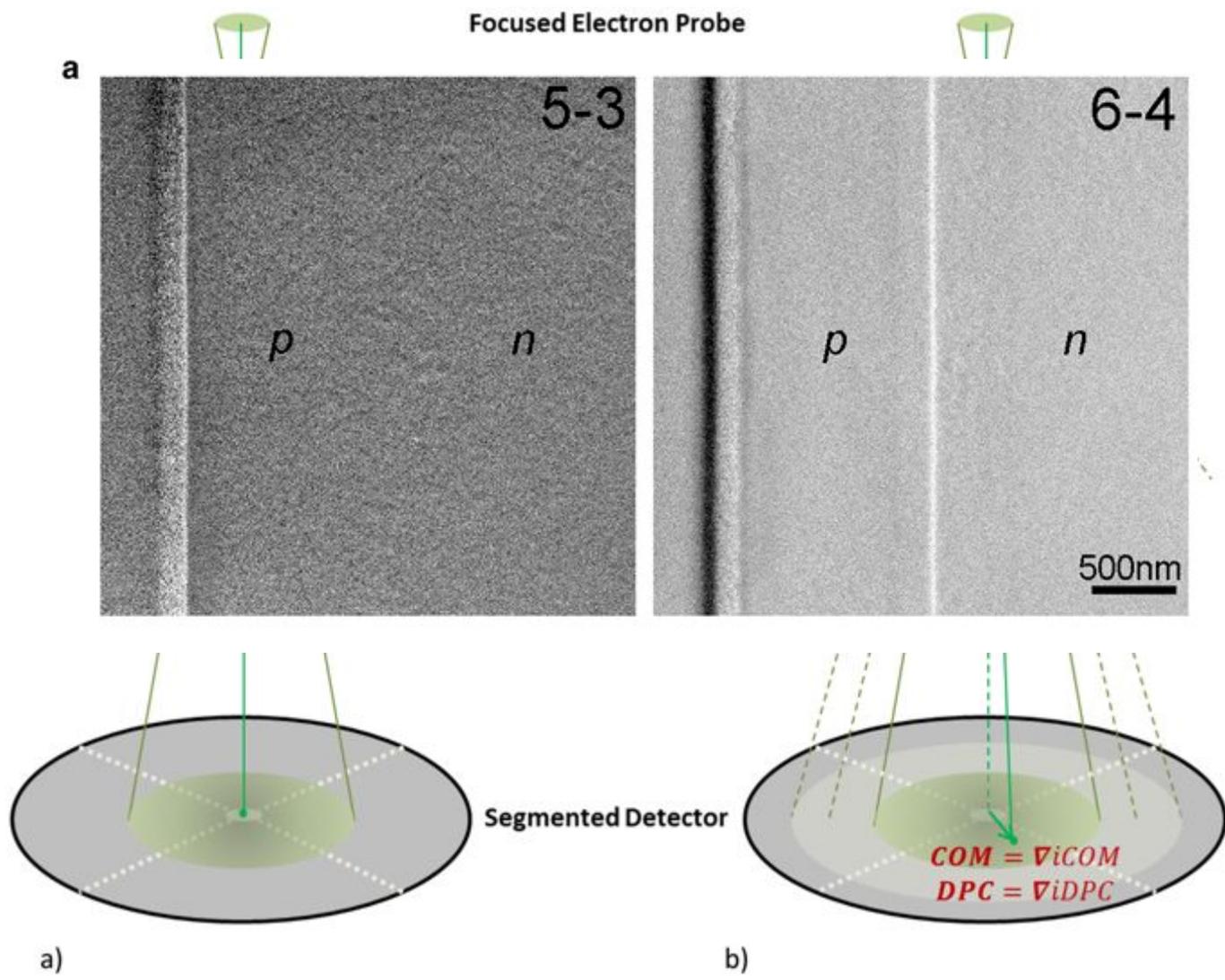


最新収差補正STEM-EELSによるマッピング



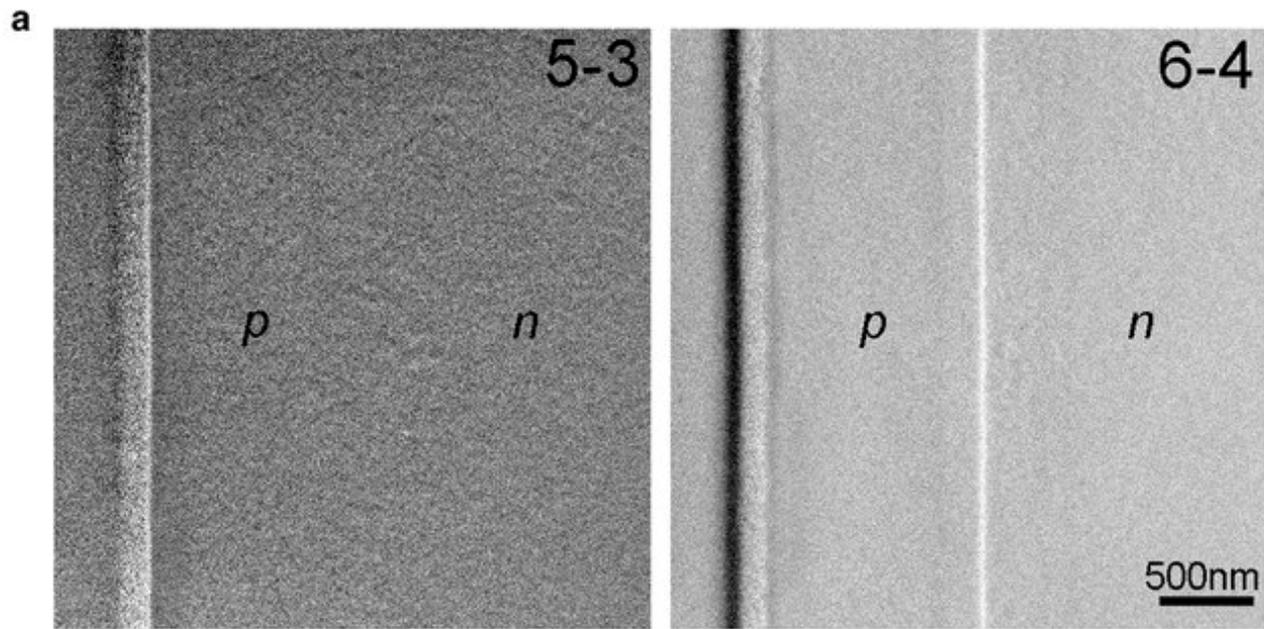
場の可視化：ヘテロ界面

June 2015 Scientific Reports 5:10040



場の可視化：ヘテロ界面

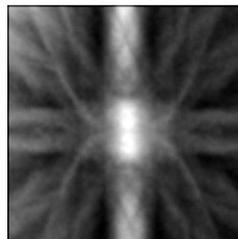
June 2015 Scientific Reports 5:10040



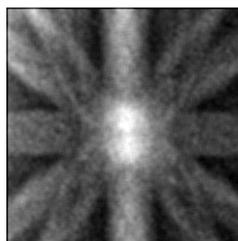
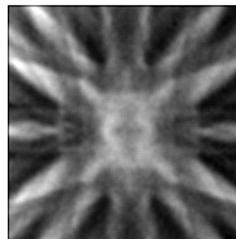
電子分光走査透過電子顕微鏡EM2100M



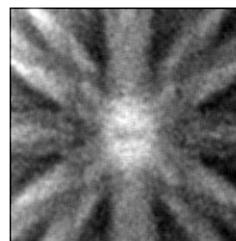
X-ray channeling pattern (Ca-K)



X-ray channeling pattern (Sn-L)



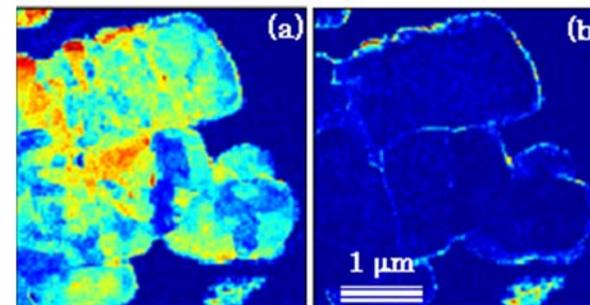
Eu-L



Y-L

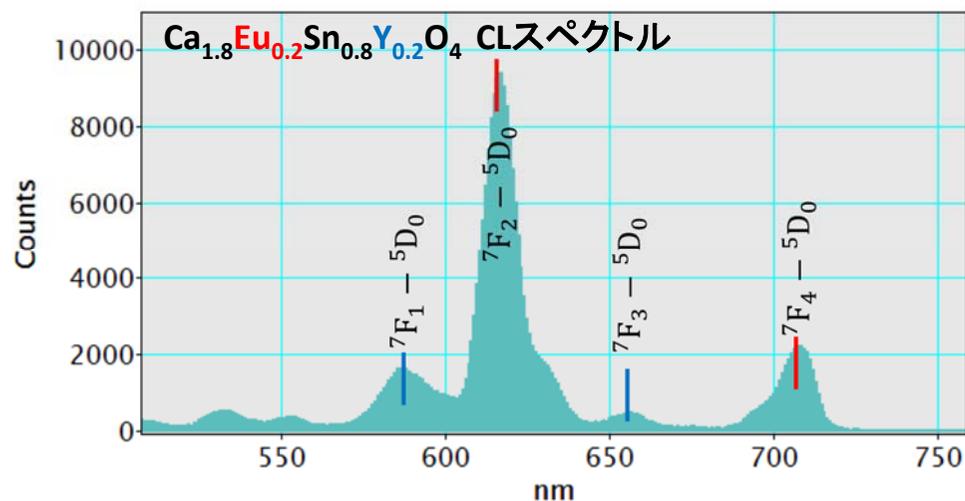


特性X線チャネリングパターン



リチウムイオン二次電池の
リチウム化学分析マップ

名大は分光に強い



最後に:この機会に云いたいこと

- 放射光分光と電子顕微分光は競合しない
互いに対等かつ相補的な関係
- 科学的知見に基づいた適材適所
適切な使い分け:時間・空間スケール、汎用性、
定量性、その他
同一試料・同一場所の分析
- 真の意味での(ハイレベルの)コラボが必要
電子顕微鏡は虫眼鏡ではない／物性物理学のツール