

連携共同利用設備群

# 超高压電子顕微鏡連携ステーション

## 平成21年度成果報告書

平成 22 年 6 月 1 日

名古屋大学

連携研究機関

国立大学法人：北海道大学、名古屋大学、大阪大学、九州大学  
大学共同利用機関法人：生理学研究所

連携共同利用設備群

## 超高压電子顕微鏡連携ステーション

### 平成 21 年度成果報告書

—目次—

1. はじめに-----	1
2. 研究成果	
2. - 1 実施した研究課題-----	
2. - 2 構成 5 大学・機関における主な研究成果-----	
2. - 2 - 1 北海道大学超高压電子顕微鏡による研究成果-----	
2. - 2 - 2 名古屋大学超高压電子顕微鏡による研究成果-----	
2. - 2 - 3 大阪大学超高压電子顕微鏡による研究成果-----	
2. - 2 - 4 九州大学超高压電子顕微鏡による研究成果-----	
3. 活動報告	
3. - 1 構成大学・機関が開催した国際研究集会-----	
3. - 2 広報記事-----	

-----  
参考資料

- ・ 構成大学・機関が印刷公表した主要な研究論文

## 1. はじめに

北海道大学、名古屋大学、大阪大学、九州大学、自然科学研究機構生理学研究所の5機関の超高圧電子顕微鏡施設は、平成18年度に、連携共同利用設備群「超高圧電子顕微鏡連携ステーション」を設立しました(4ヶ年の時限組織、世話校は名大)。この連携ステーションは、5つの機関に設置されているHVEMを連携ステーション保有の装置として全国のユーザーに共同利用装置として開放し、新たな研究の展開を目指すことを第一義的な目的としております。

この連携ステーションには、超高圧電頭を有する全国9国立大学法人・機関の担当者9名をその構成メンバーとする運営委員会が設けられています。この運営委員会は、共同利用研究課題の採否を審議するほか、我が国に設置(新設・更新・大改修)される超高圧電頭について必要性・設置機関・機種等について学術的な観点から審議を行ない、これに基づいて当該機関からの概算要求を理解し支持することとしております。これにより、全国的な視野に立って、我が国に必要な最新鋭・高性能超高圧電子顕微鏡を計画的に設備して、世界最高水準の材料科学研究ならびに医学生物学研究を展開します。

こうした体制のもと、設備面では平成19年度、20年度と2ヶ年にわたり名古屋大学超高圧電子顕微鏡の更新計画が進められてきました。また、共同利用・共同研究面では、平成21年度には、連携ステーション(5機関)全体で計439件の共同利用研究を実施しました。その内訳は、p.4に示されています。

平成21年度は本連携ステーションの最終年度となりました。これまでの成果の集約は、平成21年9月末に佐世保・ハウステンボスで開催のThe 12th Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science (FEMMS 2009)における超高圧電子顕微鏡のセッション“New stage of developments in HVEM”で報告されました。この世界的に高水準の国際研究集会は、九州大学超高圧電子顕微鏡室が中心となって開催されました。組織委員長は松村晶教授です。また、これまでの本ステーションの活動全体に対しては、平成21年8月31日に超高圧電子顕微鏡連携ステーション国際評価委員会による国際評価を受けました。日本人2名外国人1名から成る同委員会により、学術成果、HVEMの計画的整備、将来構想のすべてに関して高い評価を得ました。

「超高圧電子顕微鏡連携ステーション」の活動は、学術機関課の深いご理解により、平成22～27年度も「超高圧電子顕微鏡連携ステーション(第Ⅱ期)」として継続されることになりました。連携構成校は、北大、名大、阪大、九大の4校、世話校は阪大です。運営委員会のメンバーは、生理学研究所を含む、全国9国立大学法人・機関の担当者9名です。4校のHVEM施設が連携して、HVEMによる共同利用・共同研究を「共同利用・共同研究拠点(ネットワーク型)」の活動に近い形式で展開できることになりました。4校の責任者は、学術機関課の期待に添う優れた成果を挙げるべく最善を尽くします。

引き続きみなさまのご指導ご鞭撻をお願い致します。

( 森博太郎／平成21年度超高圧電子顕微鏡連携ステーション長)

## 2. 研究成果

## 2. - 1 実施した研究課題

生理研を除く4大学法人では、「超高压電子顕微鏡連携ステーション」の経費を用いて次の具体的な研究課題について共同利用研究・研究支援を実施しました。(これらは、P. 4 に示す各機関における利用件数表の機関外からの利用数のなかに内数として含まれています。) こうした研究課題の中から、連携によってはじめて可能となった成果が得られています。

## 1) 北海道大学

マルチビーム超高压電子顕微鏡を保有

研究課題名	研究代表者
Stability of Oxide Particles in 12Cr-ODS Ferritic Steel under Irradiation	Yang Zhanbing 博士 (北京科技大学)
粒界組織制御ステンレス鋼の組織安定性に関する研究	山下 真一郎 博士 (日本原子力機構)
TEM and HVEM in-situ observation for analysis of TaC in Ferritic steel	谷川 博康 博士 (日本原子力機構)
シリコン表面レーザー誘起ドットの微細組織構造解析	加藤 隆彦 主管 (日立製作所)
Sc-M-B-H系水素貯蔵材料 (M = Mg, Ca) の反応過程の微視的考察	小島 由継 教授 (広島大学)

## 2) 名古屋大学

FE電子銃付超高压電子顕微鏡を保有

研究課題名	研究代表者
地球下部マントル主要構成鉱物における鉄の価数状態決定	廣瀬 敬 教授 (東京工業大学)
金属ナノ微粒子の化学反応解析	米澤 徹 教授 (北海道大学)
磁性材料の界面観察	花市 敬正 氏 (花市研究所)
超高压電子顕微鏡を用いたHOLZ線図形の観察と解析	斎藤 晃 准教授 (名古屋大学)
金属接合面の界面構造	菅沼 友章 氏 (中部冷間 (株) )

## 3) 大阪大学

世界最高加速電圧超高压電子顕微鏡を保有。

研究課題名	研究代表者
複屈折性ポーラスシリコンの電子線トモグラフィー	藤井 稔 教授 (神戸大学)
新しい医療用短寿命RIの調整に関する研究	中井 浩二 フェロー (財)国際高等研究所)
電子照射によるC-A遷移の原子的機構	譚田 真人 助教 (岩手大学)
高エントロピー合金における電子照射誘起構造変化	江上 毅 教授 (ORNL/テネシー大学)
Cu中のヘリウムバブルの挙動	宮本 光貴 助教 (島根大学)

## 4) 九州大学

電子分光器付超高压電子顕微鏡を保有

研究課題名	研究代表者
酸化物セラミックスの微細組織と電気特性	海野 裕人 研究員 (新日鐵マテリアル)
レーザー照射効果に関する超高压電子顕微鏡” その場 ” 観察・解析	渡辺 精一 教授 (北海道大学)
照射損傷組織からの電子回折散漫散乱の解析	荒河 一渡 准教授 (大阪大学)
加工された鉄鋼材料の転位と微細析出粒子の解析	山田 克美 研究員 (JFE-スチール)
鉄鋼材料の破壊挙動の微視的解析	高橋 可昌 研究員 (産業技術総合研究所)

また、すでに全国共同利用施設となっている生理学研究所では、以下の研究課題を受け入れました。

5) 生理学研究所

医学生物学研究専用超高压電子顕微鏡を保有。生体組織における形態と機能発現の関連を究明。

研究課題名	研究代表者
Electron tomographic investigation of dendritic spine of whole mount cultured neuron on the silicon nitrate EM grid	Rhyu Im Joo 氏 (Korea University)
電気シナプスを形成した網膜及び脳ニューロンの樹状突起の構造	日高 聡 講師 (藤田保健衛生大学)
細胞膜タンパク質や細胞骨格などの3次元構造解析	遠藤 泰久 教授 (京都工芸繊維大学)
細胞内亜鉛の分布に関する細胞化学的研究(継続)	野田 亨 教授 (藍野大学)
嗅球ニューロン・グリアの三次元構造解析	樋田 一徳 教授 (川崎医科大学)
ヒトヘルペスウイルス6 (HHV-6) 感染細胞の3次元構造再構築	吉田 まり子 講師 (岡山大学)
神経前駆細胞からの神経新生時の細胞微細構造の観察	小菅戸 陽一 研究員 (理化学研究所)
昆虫脳の微小モジュール‘微小糸球体’の三次元構造解析	泰山 浩司 講師 (川崎医科大学)
嗅覚系における新生ニューロンの遊走と分化に関する三次元的構造解析	清蔭 恵美 講師 (川崎医科大学)
超高压電顕観察のために作製した生物試料の検討	片桐 展子 講師 (弘前学院大学)
精神疾患モデル動物を用いた脊髄内運動ニューロンの形態変化(継続)	坂本 浩隆 准教授 (岡山大学)
3-dimensional analysis of mitochondrial formation dependent on the status of p53 tumor suppressor protein in human colon cells	Young Rok SEO 教授 (Kyung Hee University)
3-D Reconstruction of Plastid Crystalline Bodies During C-4 Cellular Differentiation	InSun Kim 教授 (Keimung University)
Ultrastructure in mushroombody of Drosophilamelanogaster byHigh-voltage electron microscopy	Han SungSik 教授 (Korea University)

各超高圧電子顕微鏡施設における利用研究課題数の一覧を下表に示します。

### 平成21年度各超高圧電子顕微鏡施設利用研究課題数

(2010年3月31日現在)

施設名	件数		
	機関内	機関外	計
北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センター 超高圧電子顕微鏡研究室	73	60	133
名古屋大学エコトピア科学研究所 超高圧電子顕微鏡施設	63	32	95
大阪大学超高圧電子顕微鏡センター	62	40	102
九州大学超高圧電子顕微鏡室	67	27	94
自然科学研究機構生理学研究所 脳機能計測センター 超高圧電子顕微鏡室	1	14	15

(他経費による共同利用研究・研究支援を含む)

# 構成5大学・機関における 主な研究成果

# 北海道大学超高压電子顕微鏡による研究成果

北海道大学大学院工学研究院 エネルギー・マテリアル融合領域センター

超高压電子顕微鏡研究室

渡辺精一，柴山環樹，坂口紀史

## 1. はじめに

最大加速電圧 1300 kV で点分解能が 0.1nm の超高压電子顕微鏡 (HVEM)，及びそれにイオン加速器を連結したマルチビーム超高压電子顕微鏡を用いた成果について報告する。今年度は北大超高压電子顕微鏡を利用した研究の中から、ナノメカニクス研究の応用のためのその場観察の高度化 (2.1)，生体材料観察への応用成果(2.2)，原子レベル高分解能観察による電子デバイス研究のための界面ナノ構造解析(2.3)についてその研究成果例を紹介する。

## 2. 1 ナノメカニクス研究への超高压電子顕微鏡の応用

近年、ナノチューブやナノ粒子等のナノサイズで低次元の構造を有するナノマテリアルは、従来の材料に対して優れた特性を発揮することから基礎並びにさまざまな分野への応用研究が盛んである。特に、電子デバイスへの応用は顕著で従来の材料と複合化あるいは結晶粒のサイズをナノサイズ化することにより高強度にしたエネルギー材料も開発されている。このようなナノマテリアル等の組織学的な研究において透過電子顕微鏡は、ナノ構造だけでなく元素分析や結合状

態を原子レベルで明らかにすることが可能であることから強力なツールとして用いられている。また、ピエゾ素子で駆動するプローブを電子顕微鏡ホルダーに取り付けることによって、ナノマテリアルの電流・電圧特性等を測定することも可能である。近年では、3次元観察による内部の形態や構造も明らかになりつつある。一方、ナノマテリアルの機械的特性に関してはAFM等による表面の弾性率測定 [1]やTEM内でナノチューブに電子を収束させて照射しその振動数から弾性率を求める [2]方法が報告されている。しかしながら、前者の場合は、測定までに時間がかかるため破壊挙動等動的変化を知るためには不向きであり、後者の場合は、動的なその場観察は可能であるが一般的な応力・歪（荷重・変位）曲線を得ることが困難である。そこで、本研究では超高压電子顕微鏡の高い透過能とポールピース内の 200keV の汎用 TEM に比較して大きな試料室の体積を利用して、ナノマテリアルやナノマテリアルを複合化した先端エネルギー材料の機械的強度特性、すなわちナノメカニクスに関して明らかにしより信頼性の高い材料開発の指針を得ることを目的とした。特に本年度においては、せん



断強度の測定と共に破壊挙動をその場観察できるシステムの構築を試み、ナノ結晶からなるナノ構造を有する複合材料のせん断強度と破壊に至る動的挙動をその場観察することに成功したので報告する。本研究は、科学技術振興機構原子力システム研究開発事業の若手研究の競争的資金で開発したナノメカニクス接合解析装置を改良し超高压電子顕微鏡連携ステーションの支援を受けて北海道大学の超高压電子顕微鏡を利用して研究を行った成果である。以下に実験方法並びにその結果等について記す。

供試材として、SiC ナノ結晶から構成される SiC 繊維にグラファイト層を CVD コーティングし一方向に配向させ SiC ナノ結晶と希土類複合酸化物のナノ結晶の助剤を混合したスラリーを含浸させ焼成して作製した Nano-powder Infiltration and Transient Eutectic Process(NITE)-SiC/SiC 複合材料を用いた。Fig. 2.1 は、ナノメカニクス試験用に FIB で加工した DNS 型の TEM 薄膜である。

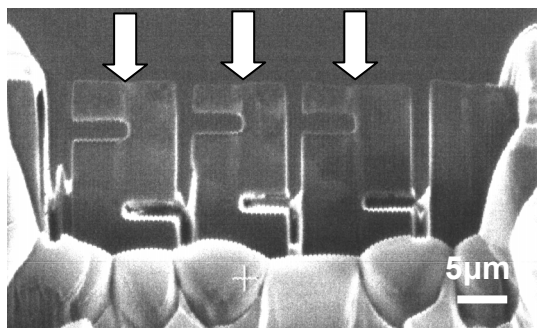


Fig. 2.1 ナノメカニクス試験用 DNS 型 TEM 薄膜

FIB で薄膜加工するに当たって ASTM の Standard Test Method for Shear Strength of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramics at Ambient Temperatures の試験方法を参考にした。Fig.2.1 のピラー状の薄膜を矢印で示すように上部から圧縮することにより、図中左の破線で示す中心部にせん断応力が印加されるような形状になっている。試料自身は SiC のナノ結晶粒から構成されているが、TEM 薄膜のため 200keV の汎用 TEM ではナノメカニクス試験に供するために十分な膜厚を用いることが出来ない。一方、超高压電子顕微鏡は 200keV の汎用 TEM に対して数倍の高い透過能を有することから、ある程度単軸で圧縮試験が出来ることが期待できる。

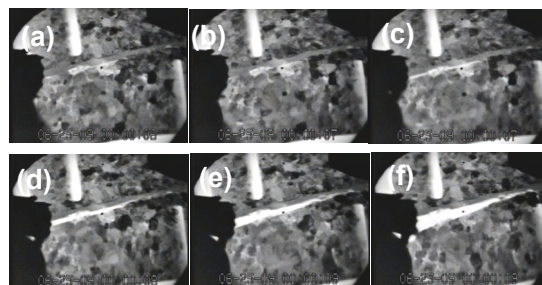
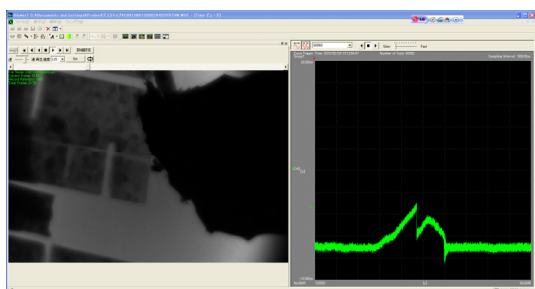


Fig. 2.2 NITE-SiC/SiC 複合材料のせん断変形時における SiC 繊維/SiC マトリックス界面で発生したクラックの進展のその場観察結果

Fig. 2.2 は、ナノ結晶粒からなる NITE-SiC/SiC 複合材料のせん断変形時における SiC 繊維/SiC マトリックス界面で発生したクラックの進展のその場観察結果である。界面においてクラックが発生し変形が進むに従い

ラックの開口角が増大し破断に至る様子が明らかになった。



**Fig. 2.3 ナノメカニクス試験システム**  
左：破壊挙動のその場観察、  
右：圧縮試験中の荷重変位曲線

Fig. 2.3 は、北海道大学で開発したナノメカニクス試験中のその場観察像と圧縮変形時の荷重変位曲線を同期して可視化するシステムの PC 表示画像である。このシステムの構築により、その場観察で記録した動画を時間分解してそれぞれの時刻における画像とその時の荷重を同期して表示することが初めて可能となった。このシステムの完成により、これまで困難であったナノ結晶粒からなる先端材料の破壊挙動について超高圧電子顕微鏡の特徴を生かし、クラックの起点やクラックの進展について詳細に解析することが可能となった。

## 2.2. 超高圧電子顕微鏡を利用した生体内包埋ナノ微粒子の高分解能観察 [3]

本研究では、生体内に取り込まれたカーボンナノチューブやナノファイバーなどの炭素系ナノ微粒子の生体親和性評価の一環として、一定期間生体内に包埋されたカーボンナノチュ

ーブの凝集状態を TEM 観察により評価するとともに、包埋期間の経過の伴うカーボンナノチューブの原子構造変化について、超高圧電子顕微鏡を用いた高分解能 TEM により明らかにすることを試みた。

ラット皮下にナノ微粒子（カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー）を包埋し、一定期間経過後に生体組織片を還流固定、オスミウム・酢酸鉛二重染色の後に取り出し、脱水、浸透後にエポキシ樹脂へ包埋・重合した。その後、マイクロームにより厚さ 80nm 以下に薄片化することで TEM 観察用試料を作製した。低加速電子顕微鏡（日立 H-700, 加速電圧 75kV）を用いて細胞内におけるナノ微粒子の凝集形態を TEM 観察した。さらに、超高圧超高分解能電子顕微鏡（日本電子 JEM-ARM-1300, 加速電圧 1250kV, 点分解能 0.12nm）を用いて、生体組織片内に包埋されたナノ微粒子の高分解能 TEM 観察を実施した。

Fig. 2.4 に、ラット皮下にカーボンナノチューブを一年間包埋後の生体組織片の TEM 像を示す。注入したカーボンナノチューブは凝集して存在しているが、幾つかのナノチューブは凝集体から分離されている。さらに、分離したナノチューブが貪食細胞に取り込まれている様子も観察された。

続いて、生体内に取り込まれたカーボンナノチューブの原子構造を詳細に観察するため、超高圧電子顕微鏡を用いて高分解能 TEM 観察を実施した。高分解能 TEM 像からは、個々のナノ

チューブの形態とグラフェン層の積層構造が明瞭に観察された。しかしながら、一年間包埋後のカーボンナノチューブでは、個々のナノチューブのコントラストがより不鮮明になるとともに、グラフェン層の積層構造は見られてはいるが、所々で不連続な部位が観察された (Fig. 2.5)。分断化が見られる箇所は、図中矢印で示してある。これらの観察結果は、生体内においてカーボンナノチューブの分断化が進行していくこと意味しており、非常にゆっくりとしたスピードではあるが、細胞内では酵素によるナノチューブの分解が生じることが高分解能 TEM 観察によりはじめて明らかとなった。

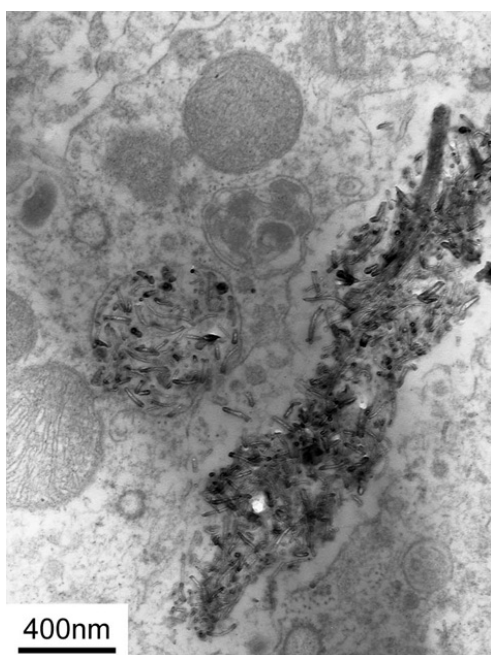


Fig.2.4 ラット皮下に 1 年間包埋されたカーボンナノチューブの TEM 像.

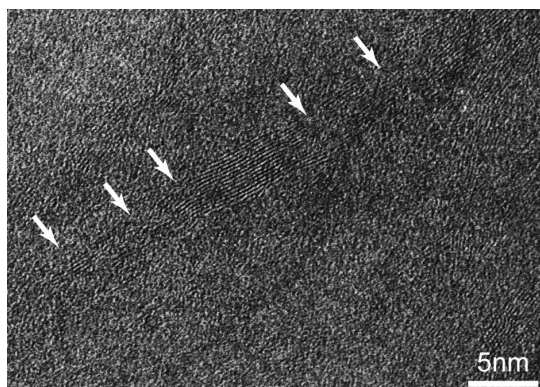


Fig.2.5 超高压電子顕微鏡により撮影されたラット皮下に1年間包埋されたカーボンナノチューブの高分解能 TEM 像. 図中矢印は、グラフェン層の分断化箇所を示す.

### 2.3. Pd/ZnO 界面の原子構造解析と界面結合状態評価 [4]

酸化亜鉛 (ZnO) は直接遷移型のワイドバンドギャップ (3.37eV) を持ち、かつ大きな励起子結合エネルギー (60meV) を有することから、半導体デバイスやフォトダイオード、発光素子への応用が期待されている。また、金属/ZnO 界面に現れる特性として、Au, Ag, Pd 等の貴金属/ZnO 界面はショットキー特性が発現することが知られている。ショットキー障壁高さについては、界面の作製手法や成膜条件に強く依存するため、デバイス作製に向けてはこれらの物性値を精度良く制御することが急務の課題となっているが、これらの物性値は界面の原子構造や結合状態に強く依存する。すなわち諸物性の制御に向けては、界面の詳細な原子構造の評価と、界面固有の電子状態の解析が必要不可欠である。本研究では、内部酸化法で作製した安

定な Pd/ZnO の原子構造・結合状態解析を実施した。

蒸着拡散法により作製した Pd-7at%Zn 合金を 3mm $\Phi$  の TEM ディスクに加工し、電解研磨にて薄片化した。その後、マッフル炉内にて大気中、800 $^{\circ}$ C の条件で 100 時間保持し、Pd 内に ZnO を析出させた。内部酸化過程で生じた表面汚染層をイオン研磨装置にてエッチングし、超高圧電子顕微鏡 (ARM1300) を用いて Pd/ZnO 界面原子構造を高分解能 TEM 観察した。さらに電界放射型透過型電子顕微鏡付属の電子エネルギー損失分光器 (EELS) を用い、界面における酸素 K 端エネルギー損失スペクトルを取得した。

内部酸化により析出した ZnO と母相 Pd との界面より得られた典型的な高分解能 TEM 像を Fig.2.6 に示す。原子レベルで平坦な Pd/ZnO 界面が形成されているのが分かる。これら界面は平行な Pd-(111)面と ZnO-{0001}面からなることが示された。ZnO の結晶構造はウルツ鉱構造であり、c 軸に垂直な {0001}面は亜鉛もしくは酸素のどちらか一方の元素で終端した極性面となる。界面の結合状態を解明するためには、界面の終端原子種を予め正確に把握する必要がある、詳細な原子構造の解析のためマルチスライス法に基づく HRTEM 像シミュレーションと比較した。これより、図中の界面は酸素終端であることが明らかとなった。さらに、酸素終端界面と ZnO 析出相内部よりそれぞれ酸素 K 端

ELNES を取得した。酸素終端界面より得られたスペクトルにはメインピークよりも低エネルギー側にショルダーが形成されることが示された。このピークの起源を調べる目的で、内殻ホール効果を考慮した擬ポテンシャル法による第一原理計算を実行し、得られたスペクトルとの比較を行った (Fig.2.7)。計算においても、酸素終端界面位置に存在する酸素のスペクトルには pre-edge ピークが現れること、さらにこのピークの起源は界面における Pd と酸素間の強いイオン・共有結合によることが明らかとなった。一方、亜鉛終端界面においては、Pd と亜鉛の間に金属結合に類似した結合が生ずることも示された。

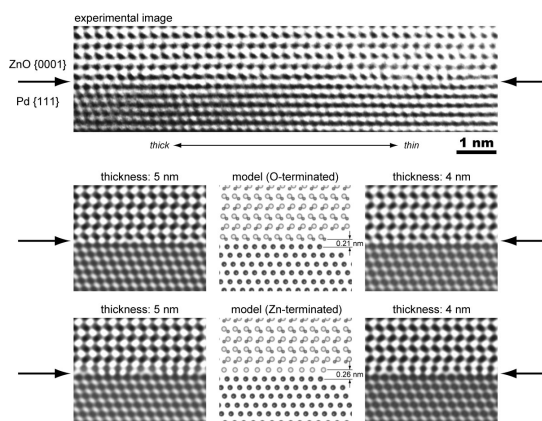


Fig.2.6 Pd/ZnO 界面の HRTEM 像とマルチスライス計算像との比較。

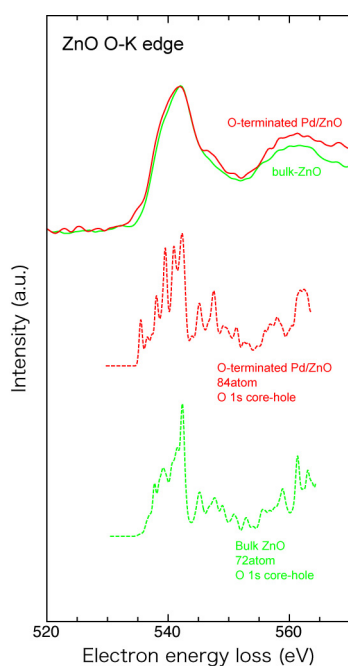


Fig.2.7 酸素終端 Pd/ZnO 界面より得た酸素 K 吸収端 ELNES と第一原理計算に基づくスペクトル予測.

#### 参考文献

1. Jean-Paul Salvetat, G. Andrew D. Briggs, Jean-Marc Bonard, Revathi R. Bacsá, Andrzej J. Kulik, Thomas Stöckli, Nancy A. Burnham, and László Forró, Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes, *Phys. Rev. Lett.* 82, (1999) 944–947.
2. Nobuyuki Osakabe, Hiroto Kasai, Ken Harada, Mark I. Lutwyche and Akira Tonomura, Characterization of Dynamics in Materials Using Time-Resolved Electron Microscopy Incorporating Electron Counting and Electron Correlation Spectroscopy, *Materials Characterization*, 42, (1999) 297-305.
3. N. Sakaguchi, F. Watari, A. Yokoyama, N. Nodasaka, H. Ichinose, Low-voltage and high-voltage TEM observations on MWCNTs of rat *in vivo*, *Bio-Medical Materials and Engineering*, 19 (2009) 93-99.
4. N. Sakaguchi, S. Watanabe, H. Ichinose, Atomic and Electronic Structures of Pd/ZnO Interface: HRTEM, EELS and *Ab-initio* Calculation, *The Twelfth Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science (FEMMS2009)*, Sasebo, Japan, 2009

# 名古屋大学の新型反応科学超高压電子顕微鏡

名古屋大学エコトピア科学研究所 田中 信夫

近年、エネルギー問題や環境問題が我々の技術開発、材料開発にも重要な視点として上がってきている。従来のように「作ってからフォロー」という態度ではなく、材料の設計段階から細やかな配慮が要求される。特にバルク材料の機能をこえたナノ材料開発を行う場合や微小ナノデバイスを創製する場合には、開発と評価の迅速な繰り返しが欠かせない。また材料やデバイスを実際に働かせている状態や雰囲気および環境で、評価や解析をする必要も増している<sup>1)</sup>。

ナノ材料やナノデバイス評価のための有効な方法の一つである透過電子顕微鏡(TEM)には、これまでは、①試料を $0.1\mu\text{m}$ 以下にしないと観察できない ②試料は真空中に入れて観察する、③得られる像は一種の投影像で3次元的情報は得られない、という根本的な欠点があった<sup>2)</sup>。

名古屋大学の電子顕微鏡研究グループはこのような問題点を十分認識し、それを打ち破る種々の試みを長年行ってきたが、今回建設する大型電子顕微鏡はこれらの問題を克服するものである。同装置は図1と図2に示すように高さ7.6 mの大きなもので、図1の上部左側のタンク内で100万ボルトの直流電圧で電子を加速し、図2の観察室に取り付けたCCDカメラや蛍光板で $5\mu\text{m}$ 程度の厚さの膜状試料や粒子状試料、および断面試料が観察できる。今回の装置の最大の特色は、白矢印で示した試料挿入部に直方体の開放型ガスセルを付加し(図2中央左側にはガス流量制御装置内蔵)、その中を数10 Torr(= mmHg)のガス雰囲気中に保ちながら試料の観察ができることである。もちろんこのような機能を持った大型電子顕微鏡は世界で初めてである。



図1 新しい超高压電子顕微鏡の高電圧部



図2 新しい超高压電子顕微鏡の鏡筒部

また、電子顕微鏡は投影像しか出ないという第3の欠点は、病院などで脳や人体の3次元像を出すコンピュータトモグラフィ(CT)技術<sup>2)</sup>をこの大型電子顕微鏡にも導入し、図3左側に示したように酸化亜鉛(ZnO)ナノ微粒子の形態の3次元観察も可能となっている。

さらにこの装置は電子プローブを nm 以下のサイズに絞る機能も持っているため、電子線エネルギー損失分光法(EELS)および走査透過電子顕微鏡法(STEM)を駆使して局所元素分析や元素マッピング像を出力することができる<sup>2)</sup>。基礎物理学の研究としては、100万ボルトで加速された電子はアインシュタインの特殊相対論に従う粒子としてふるまうので、散乱問題や回折問題、および試料内でのエネルギー励起・損失過程についての相対論効果<sup>3)</sup>を詳しく調べることができる。

この装置を収納するために名古屋大学の東山キャンパス内建物の改修工事も図4に示したように2009年7月に終えた。(文字 RSHVEM

は Reaction Science High-Voltage Electron Microscopy の意味)。また、2010年1月から超高压電子顕微鏡本体の搬入作業が始まり、3月末には事務の検収も完了した。

今後は、大学関係者はもとよりエコトピア研究所の共同利用事業や現在実施中のイノベーション事業を通して、産業界や国立研究所などにも公開する予定である。その際、高感度TVカメラを充実させることで、大型装置にも関わらず比較的短時間でデータが得られ、外来の皆様への便宜にも沿えるように設計の努力を重ねている。またガス環境観察実験が失敗なくスムーズに行えるように、図5に示したガス環境予備試験装置も設けた。

2010年秋には産業界向け科学技術交流財団フォーラムなども計画しているので、本装置に興味がおありの方は当超高压電子顕微鏡施設のHPを今後注視していただきたい。

(<http://hvem-renkei.esi.nagoya-u.ac.jp/1HV/>)

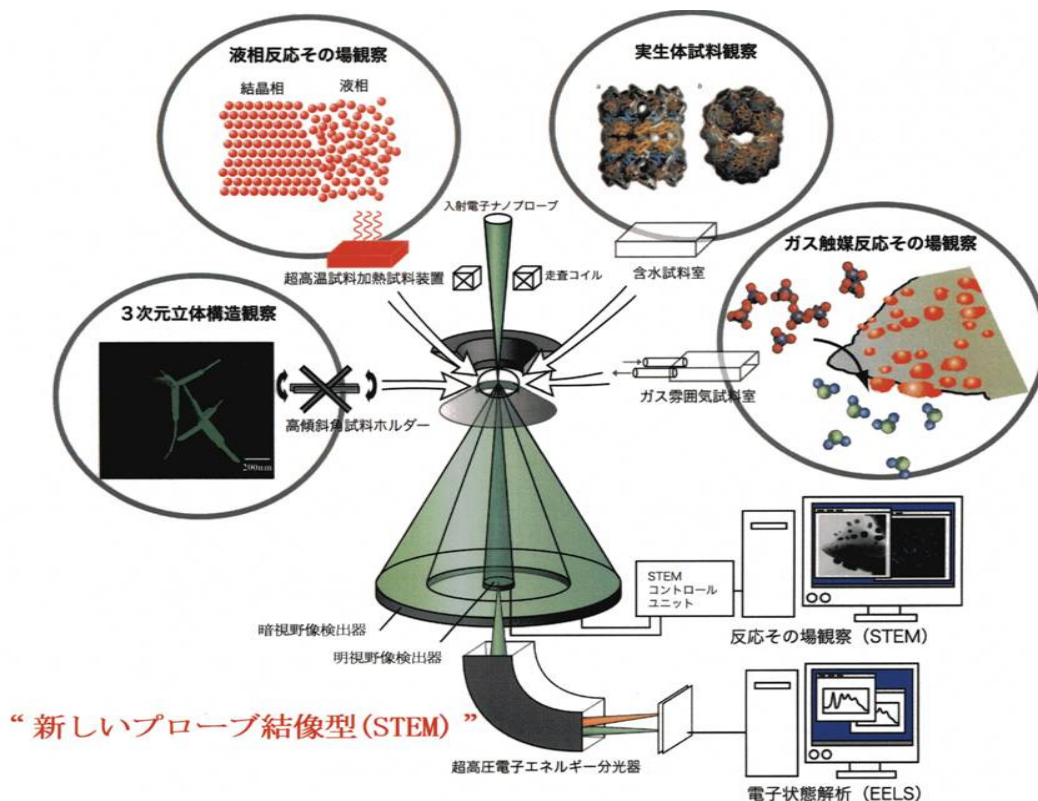


図3：新しい超高压電子顕微鏡 (JEM-1000K RS) がもつ様々な機能



図 4 : 新しい超高压電子顕微鏡の建屋

げます。

また本装置は本学の武藤俊介教授、黒田光太郎教授、白倉治郎教授、丹司敬義教授、楠美智子教授および斎藤弥八教授らの研究グループと共同で建設を進めたものである。

- 1) P. L. Gai : “In-situ Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis”, (Institute of Physics Publishing, 2003).
- 2) 田中信夫 : 「電子線ナノイメージング」 (内田老鶴圃, 2009) .
- 3) R. F. Egerton: “Electron Energy Loss Spectroscopy in TEM” (Plenum Press, 1996).

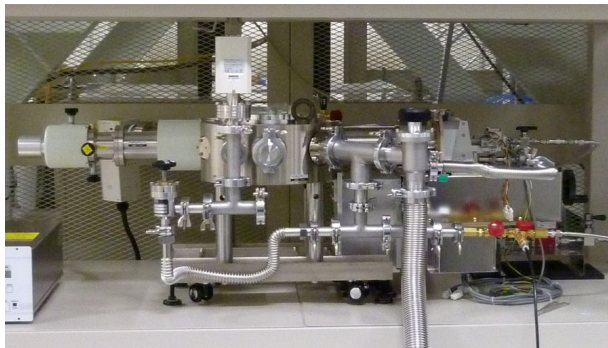


図 5 : ガス環境予備試験装置

本装置は文部科学省の全面的な支援の下、All-Japan 的観点から設立された超高压電子顕微鏡連携ステーション (ステーション長 : 森博太郎阪大教授) の枠内で更新装置として名古屋大学に設置されたものである。文部科学省学術機関課のご理解に感謝するとともに、実現のために奮闘してくださった平野真一前名古屋大学総長及び松井恒雄前エコトピア科学研究所長はじめ、関係の皆様に深謝申し上



# 大阪大学超高压電子顕微鏡による研究成果

## Progress in Studies at Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University

大阪大学超高压電子顕微鏡センター 森 博太郎、荒河 一渡、永瀬 丈嗣

### 1. はじめに

大阪大学超高压電子顕微鏡センターでは、平成 21 年度も、超高压電子顕微鏡装置の開発研究、ならびに、超高压電子顕微鏡による材料科学分野・医学生物学分野の応用研究を展開した。本報告では、材料科学分野における研究の中から、「微小転位ループの一次元移動に及ぼす電子照射効果の解明」および「MeV 電子照射による非平衡組織の生成」に関する研究を紹介する。

### 2. 微小転位ループの一次元移動に及ぼす電子照射効果の解明

#### 2-1. 研究の背景

原子炉・核融合炉材料の寿命を予測するためには、高エネルギー粒子照射によって形成される各種格子欠陥の挙動を理解する必要がある。この目的のために、本センターでは、金属中の自己格子間原子の集合体であるナノメートルサイズの転位ループの動的挙動を調べてきた。その過程で、完全転位ループは、無応力下においても、そのバーガースベクトルの方向へ一次元すべり拡散をおこなうことを明らかにした [1]。

ループは、結晶中に分散した静的な(不動の)不純物原子によってトラップされ得る [1]。高温では熱的なデトラップが比較的容易に生じるのに対し、低温では熱的なデトラップが起こりにくいために、トラップの効果はより顕著となる。

最近、Sato ら [2] は、鉄中のバーガースベクトル  $\mathbf{b}=\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$  のループについて、熱的なデトラップがほとんど起こらないような室温

においても、1000 keV 電子照射下ではデトラップによる移動が頻繁に起こることを明らかにした。Sato ら [2] は、このデトラップ促進は、高エネルギー入射電子によるトラップ原子(不純物原子)の直接的なはじき出しによると推察した(以後、このデトラップ促進の機構を直接機構と呼ぶことにする)。

本研究では、汎用 TEM と超高压電子顕微鏡を組み合わせた実験によって、高エネルギー電子照射によるデトラップ促進の機構としては、直接機構の他に、点欠陥の吸収による転位ループの上昇運動(以後、間接機構と呼ぶ)も大きく寄与し得ることを明らかにした。

#### 2-2. 実験方法

高純度タングステン(純度: 99.9999 mass %) TEM 薄膜に対し、超高压電子顕微鏡 H-3000 (Hitachi) を用いて 2000 keV 電子照射を行い、ナノメートルサイズのループの導入をおこなった。ここで、照射強度は  $1 \times 10^{24} \text{ e}^-/\text{m}^2\text{s}$ 、照射量は  $4 \times 10^{25} \text{ e}^-/\text{m}^2$ 、照射温度は 105 K とした。その後、汎用 TEM あるいは H-3000 を用いて、100–2000 kV の範囲の複数の加速電圧において、300 K 程度以下の複数の温度で、ループ導入領域を再度電子照射し、照射下でのループの挙動をその場観察した。なお、タングステン中の原子空孔は、熱的には 620–900 K 程度から移動することが知られている [3]。そのため、ループ導入の際に生成された原子空孔は、母相中に凍結され、また 300 K 程度での時効によっても影響を受けないと考えられる。

#### 2-3. 実験結果

母相原子の弾き出しが起こらないエネルギーの電子照射下でも、転位ループの移動が観察された。図1は、300 keV 電子照射下でのループの移動頻度の照射強度依存性を示す。ここで、ループの移動頻度は、単位時間あたりの1ループあたりの移動回数で以って定義した。ここでは、移動のカウントは、照射開始後0-60 sの間に行った。図1より、照射強度が高いほど移動頻度が高いことがわかる。この結果は、母相原子の弾き出しが生じなくても、電子照射がループのデトラップ過程において本質的な役割を果たすことを示す。

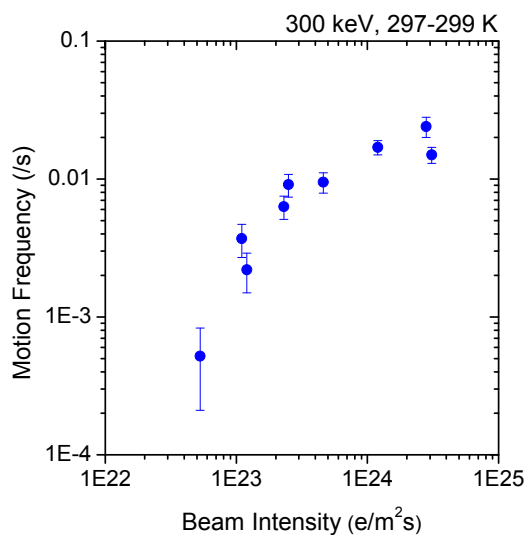


図1 転位ループの移動頻度の照射強度依存性。電子加速電圧：300 kV、照射温度：298 K、照射時間：0-60 s。

照射下での個々のループのサイズに着目すると、移動による試料表面への消失や他の転位ループとの合体を免れたループは縮小を示した。これは、ループの導入時に母相中に蓄積された原子空孔が照射誘起拡散 [4] を行い、ループに吸収されることを示す。

移動頻度は、照射時間の経過につれて、減少した。もし直接機構によってデトラップが起こるのであれば、移動頻度は時間に対して一定となるはずである。詳細は省くが、この実験結果は、ループのデトラップの頻度がループによる

原子空孔の吸収頻度に比例すると仮定するとよく理解できる。すなわち、ループのデトラップが間接機構によって起こることを示唆する。さらに、図2に、移動頻度の加速電圧依存性を示す。移動頻度（実測値：■）は、空孔の照射誘起移動頻度（計算値：—）と強い正の相関を持つことが分かる。この結果も、間接機構を支持するものである。

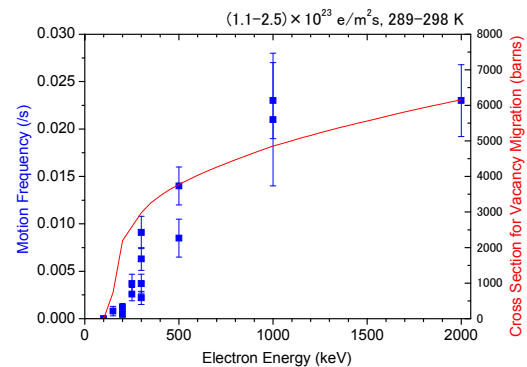


図2 転位ループの移動頻度の加速電圧依存性。照射強度： $(1.1-2.5) \times 10^{23} \text{ e}^-/\text{m}^2\text{s}$ 、照射温度：289-298 K。移動頻度（実測値）を■で表すのに併せて、空孔の照射誘起移動のための散乱断面積を実線で表す。

## 2-4. まとめ

本研究では、高エネルギー電子照射によるループのデトラップ促進が間接機構によっても起こり得ることを明らかにした。ここで示した間接機構は、電子照射に固有のものではなく、イオン照射や中性子照射においても、衝突カスケードを離脱した自由移動点欠陥をループが吸収すれば同様に働き得るはずである。この機構は、これまでの損傷発達理論では全く考慮されてこなかった因子である。

## 3. MeV 電子照射による非平衡組織の生成

### 3-1. 研究の背景

金属材料に MeV 電子照射を行うと、入射高速電子と構成原子の弾性衝突によって一原子はじき出しがおこる。図3に、金属結晶および

金属ガラスにおける MeV 電子照射模式図を示す[5]。一原子はじき出しにより、結晶中には空孔と格子間原子からなるフレンケルペアが、ガラス中には自由体積とそのアンチ成分からなる構造ゆらぎ（密度ゆらぎ）が形成される。これらの原子レベルの照射損傷の導入は、単に材料中へ欠陥を導入するのみならず、その構造変化を誘起する場合もある[6-8]。こうした MeV 電子照射誘起構造相転移を利用すれば、通常の熱的手法では得ることが出来ない特異な非平衡組織を得ることが可能である。

ここでは、Zr-Pt 金属ガラスにおける電子照射誘起ナノ結晶化を利用した非平衡組織の生成に関する研究成果について述べる。

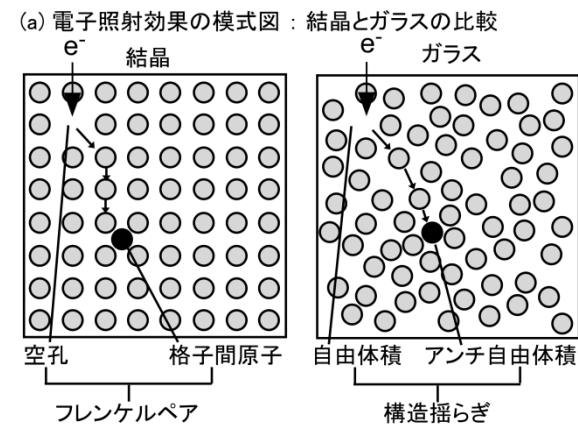


図3 金属における MeV 電子照射模式図[5]。

### 3-2. 実験方法

Zr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> 金属ガラスに対し、超高压電子顕微鏡 H-3000 (Hitachi) を用いて高エネルギー電子照射を行い、構造ゆらぎ導入に伴う組織変化のその場観察を行った。ここで、加速電圧は 2000 kV、照射強度は  $3.7 \times 10^{24} \text{ e}^-/\text{m}^2\text{s}$ 、照射温度は室温とした。

### 3-3. 実験結果

図4に、室温における Zr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> 金属ガラスの MeV 電子照射に伴う明視野像および電子回折図形の変化を示す。電子照射前は、明視野像ではアモルファス特有の一様な組織、電子回折図

形ではハローリングが見られた(図 a)。照射 60 秒後、電子回折図形において矢印で示すようにデバイリングの出現が認められた(図 b)。さらに 360s まで照射を行うと、明視野像においてナノ結晶特有のグラニューラーコントラストの出現が確認された(図 c)。さらに照射を続けると、電子回折図形において、ハローリングの強度は低下する一方、デバイリングの強度は増加した(図 d)。この結果は、Zr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> 合金の金属ガラスは、MeV 電子照射下で安定に存在することはできず、構造揺らぎの導入によりナノ結晶化することを示している。

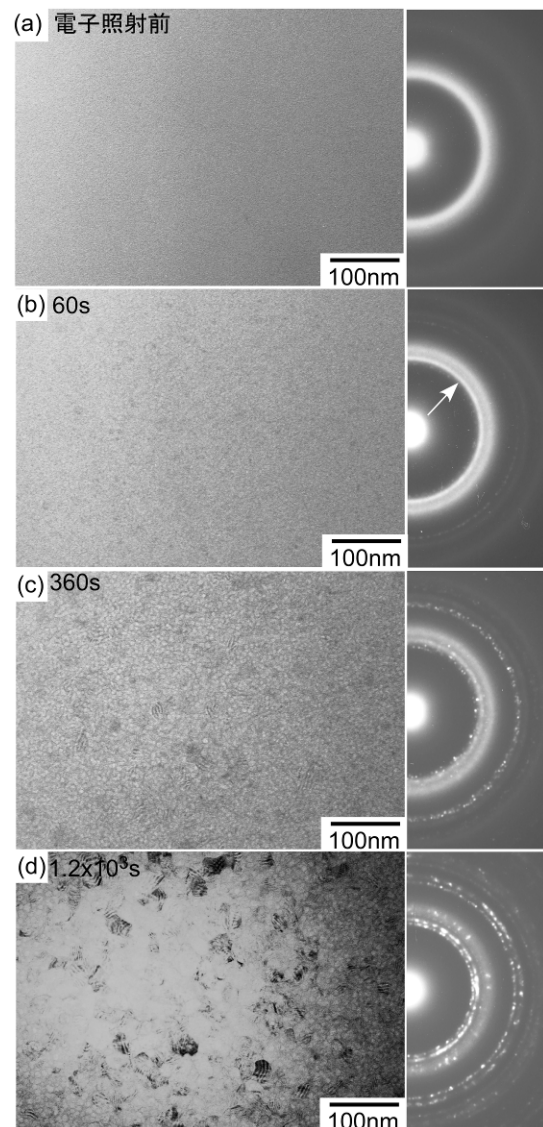


図4 Zr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> 金属ガラスの MeV 電子照射に伴う組織変化[9]。

図5に、電子照射により得られたナノ結晶化試料の高分解能電子顕微鏡観察結果を示す。ソルトペッパーコントラストを示すアモルファスマトリックス中に、10nm オーダーのナノ結晶分散組織が形成されていることがわかる。このナノ結晶相は、構造解析の結果、F.c.c.構造を有する非平衡相であることが明らかとなった[9]。Zr-Pt 金属ガラスは、熱誘起結晶化によりナノ準結晶が析出することが知られている[10,11]。MeV 電子照射誘起ナノ結晶化の相選択は、熱誘起結晶化のそれとは異なっている。この事実は、金属ガラスへの MeV 電子照射法が、新規非平衡材料の創成に極めて有効であることを示している。

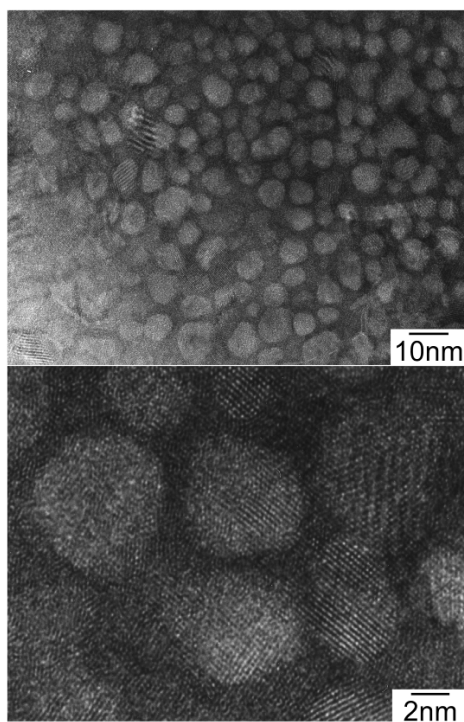


図5 Zr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> 金属ガラスの MeV 電子照射誘起ナノ結晶化組織。照射時間 90s[9]。

#### 3-4. まとめ

Zr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> 金属ガラスに MeV 電子照射を行うと、ナノ結晶化が生じ、ナノ結晶分散金属ガラスが得られる。本研究により得られた知見は、熱的手法では得ることのできない非平衡材料の創成に関する研究の一助となる。

#### 4. おわりに

ここでは、高エネルギー電子照射によって原子のはじき出し或いは点欠陥の移動を起こすと同時に、それらによる2次欠陥の移動や組織の変化をその場観察する研究の例を紹介した。これらは、いずれも、超高压電子顕微鏡法のメリットを最大限に活かした、同法ならではの研究成果である。本センターでは、このような超高压電子顕微鏡ならではの先端的応用研究をさらに展開する一方で、より広範な分野のユーザーが容易に超高压電子顕微鏡を利用できるための環境整備も進めている。

#### 参考文献

- [1] K. Arakawa et al., *Science*, 318, 956 (2007).
- [2] Y. Satoh et al., *Phys. Rev. B*, 77, 94135 (2008).
- [3] P. Ehrhart et al., *Atomic Defects in Metals, Landolt-Boernstein New Series, Group III, Vol. 25*, edited by H. Ulmaier (Springer-Verlag, Berlin, 1991).
- [4] M. Kiritani, *J. Phys. Soc. Jpn*, 40, 1035 (1976).
- [5] T. Nagase et al., *Intermetallics*, 18, 767 (2010).
- [6] H. Mori, *Current Topics in Amorphous Materials, Physics and Technology* (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1993), pp. 120-126.
- [7] P.R. Okamoto et al., *Physics of Crystal-to-glass Transformations, Solid State Physics, Vol. 52* (Academic Press, San Diego, 1999).
- [8] T. Nagase et al., *Mater. Sci. Eng., A* 323, 218 (2002).
- [9] T. Nagase et al., *Intermetallics* 17, 657 (2009).
- [10] J. Saida et al., *J. of Alloys and Compounds* 342, 18 (2002).
- [11] J. Saida et al., *Appl. Phys Lett.* 77, 73 (2000).

# 九州大学超高压電子顕微鏡による研究成果

九州大学超高压電子顕微鏡室 松村 晶、安永和史

## 1. 緒言

鉄鋼材料等のバルク体(数 mm 厚以上の物体)で通常使用される材料について、その変形過程や結晶粒成長過程の動的な変化を透過型電子顕微鏡により調べるためには、可能な限りバルク体に近い実験条件での観察が必要である。これを満足するためには少なくとも  $1\ \mu\text{m}$  以上の厚さ領域での実験が望まれる。本研究では、九州大学に設置された  $\Omega$  型のエネルギーフィルターが搭載された超高压電子顕微鏡を用いて、まずゼロロス強度が極端に低下した金属材料の厚膜条件での非弾性散乱電子のみを用いた結像について検討した。次に、磁性をもつ鉄鋼材料の厚い領域における通常像およびエネルギーフィルターを用いたゼロロス像の顕著な像質の違いについて検討した。具体的には、非磁性材料との比較により磁性材料におけるエネルギーフィルターの有無による像質の違いが材料の磁性に起因したものなのか、または厚膜条件に特有のものなのかを明確にすることを目的とした。

## 2. 実験方法

試料は、磁性(フェライト系)および非磁性(オーステナイト系)の鉄鋼材料であり、JFE スチール株式会社より提供された。形状は  $3\ \text{mm}\phi$ 、厚さ  $100\ \mu\text{m}$  のディスクであり、電解研磨によりその中心領域が薄膜化されている。磁性材料は 0.2% 歪加工材、非磁性材料は焼鈍材であり内部の転位密度は大きく異なっている。

内部微細組織は九州大学に設置されている新超高压電子顕微鏡(JEOL JEM-1300NEF)を用い、加速電圧  $1250\ \text{kV}$  で観察した。観察領域の試料厚さは EELS スペクトルの解析により評価し、 $1\ \mu\text{m}$  以上とした。撮像は GATAN の SSCCD カメラ(実サイズ  $24\times 24$

$\text{mm}$ 、 $1330\times 1330\ \text{pixel}$ )を用いて行い、Digital Micrograph を使用して像のコントラストを評価した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 非弾性散乱電子を用いた厚膜材料の結像

図1はフェライト系金属材料の約  $2\ \mu\text{m}$  の膜厚領域における EELS スペクトル(表示領域:  $0\text{-}280\ \text{eV}$ )である。このような厚み領域では、非弾性散乱電子が主要な成分を占めている。非弾性散乱電子強度のピークは約  $400\ \text{eV}$  に存在するが、この電子強度と比較するとゼロロス電子の強度は約  $1/10$  にしか満たない。

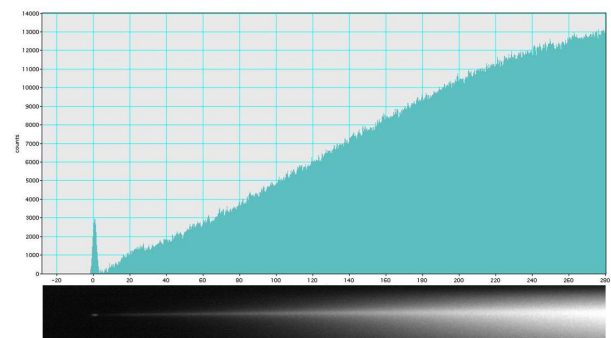


図1 フェライト系金属材料の膜厚約  $2\ \mu\text{m}$  の領域における EELS スペクトル。

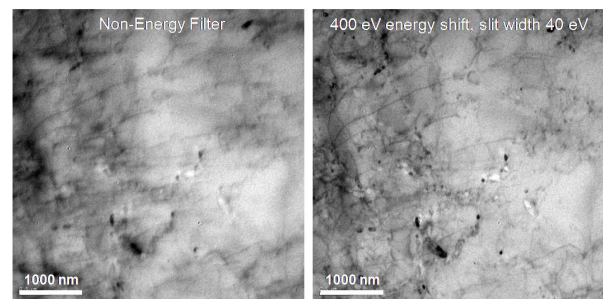


図2 EELS スペクトル取得領域におけるエネルギーフィルターなし(左図)および  $400\ \text{eV}$  エネルギー損失した電子でスリット幅  $40\ \text{eV}$ (右図)で結像した明視野像。

図 2 は、EELS スペクトルを取得した領域におけるエネルギーフィルターなし(左図)および 400 eV エネルギー損失した電子でスリット幅 40 eV(右図)でそれぞれ結像した明視野像である。線状および粒子状のコントラストは転位線および析出物である。エネルギーフィルターを用いずに結像した場合にはフォーカスが外れたように不鮮明であるのに対して、非弾性散乱電子のみによる結像ではコントラストが高く明瞭に微細組織を確認できる。そこで、このような試料の厚い領域において、積極的に電子線強度の高い非弾性散乱電子を結像に利用することを試みた。

図 3 は損失エネルギーの増加による像質の変化を調べるために、先と同一の領域において損失エネルギーを変化させた場合の比較像である。これらの結像においては、同一のスリット幅(40 eV)の条件に統一している。最も損失エネルギーの大きな電子を用いた結像でも、エネルギー損失量の低い条件と比較して像質の顕著な低下は確認されず、電子線強度の低い 100 eV と比較するとコントラストは高い。この結果は、図 1 に示したように電子強度が損失エネルギーの増加に伴い増加する厚膜条件であることから、損失エネルギーの大きな電子による結像の方が短時間露光により撮影中の試料ドリフトの影響が低下したためと考えられる。この傾向は損失エネルギーを固定してスリット幅を変化させた場合の像質の変化においても同様に確認された。

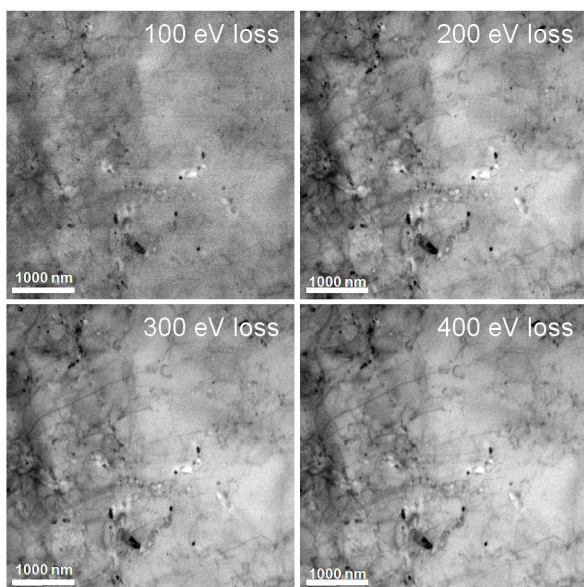


図 3 損失エネルギーを変化させて結像した明視野像。

### 3.2 磁性および非磁性材料の像質の比較

図 4 に示す TEM 明視野像は、磁性材料のある同一領域の通常像およびゼロロス像であり、膜厚は約 1  $\mu\text{m}$  である。黒いひも状の曲線として観察されているものは転位線であり、これは、磁性材料に 0.2 % の歪を与えたことにより導入されたものである。両写真は、同一のフォーカス条件で撮影した明視野像であるが、通常像は非点が残存したようなぼけた像として観察されるのに対し、ゼロロス像においてはコントラストが高く、転位線が明瞭に確認されている。この事情を定量的に評価するために Digital Micrograph を使用して、同一領域における電子強度の線プロファイルを取得した。線プロファイルの取得領域は、通常像においては白破線、ゼロロス像においては赤い実線で示している。右のグラフは、測定した 250 nm の距離にわたる電子強度の線プロファイルを通常像(破線)およびゼロロス像(赤実線)でプロットしたものである。両写真の撮像において電子のカウント数が異なるため、評価領域の最大電子カウント数で規格化した線プロファイルを比較することにした。両プロファイルにおいて山は地(マトリックス)の領域に、谷は黒い転位線の存在領域に対応している。通常像における線プロファイルはなだらかで起伏が小さいのに対して、ゼロロス像における線プロファイルは急峻に変化し、微細な構造も確認されている。電子強度差(コントラスト)は、通常像では約 20% およびゼロロス像では約 50% であり、ゼロロス像では約 30% ものコントラストの改善効果があることが定量的に示された。不鮮明な像は、転位線の数え落としにつながり、転位密度の過小評価として測定値に影響を与えることから、磁性材料の厚膜領域での撮像にはエネルギーフィルターが必須であるといえる。

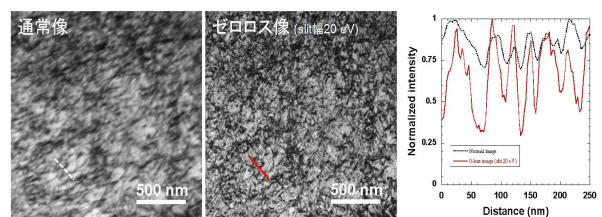


図 4 磁性材料の通常像およびゼロロス像および規格化された電子強度の線プロファイルの比較。

コントラストの違いのみでなく、像の流れの方向及びその量についても検討した。図5のTEM像は図4のある領域を拡大した明視野像である。通常像において平行方向から反時計回りに約35°の方向に像の流れが全体的に確認される。その量について白矢印で指し示した円盤状の黒いイメージ(転位ループ)に注目し、電子強度の線スペクトルを取得して定量評価した。右のグラフは、像流れの方向(方向1)およびその垂直方向(方向2)に沿った規格化した電子強度の線スペクトルを通常像(破線)およびゼロロス像(赤実線)でそれぞれプロットしたものである。図中に示した数値は、最も電子強度の低い位置からその強度が15%回復した際の像の広がりを示すものであり、この長短によりイメージの位置的な広がり(ボケ)の度合いを比較することが可能である。方向1においては通常像はゼロロス像と比較して2.1倍の値を示し、その垂直方向(方向2)においては両像でほぼ同じ値で変化がみられなかった。この結果は方向1に像が異方的に引き伸ばされていることを示している。

先と同様の評価を非磁性材料についても膜厚約1 μmの領域で行った。注目対象物は、図6の明視野像の白矢印で指し示した黒い点状のイメージであり、その拡大写真を図7に示す。図7の右図に示すように、方向1および2において通常像はゼロロス像と比較して1.5および1.1倍に像が拡大されている。

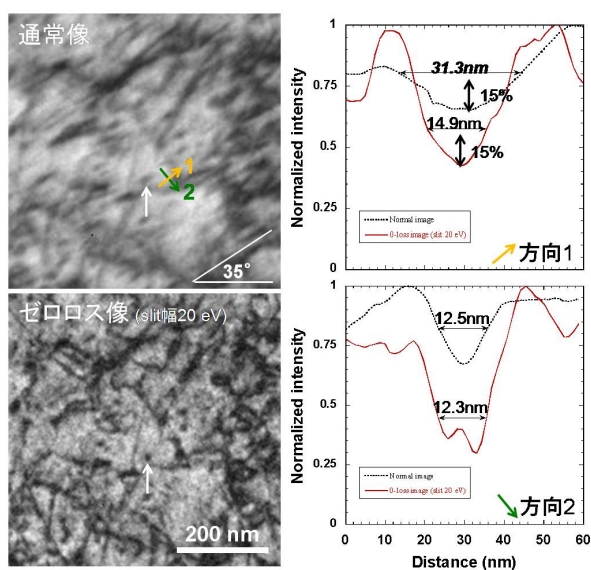


図5 磁性材料の通常像およびゼロロス像およびある局所領域の規格化された電子強度の線プロファイルの比較。

通常像はゼロロス像と比較して像は広がるが、その広がり磁性体のような顕著な異方性は確認されなかった。

極厚領域における像質を磁性材料および非磁性材料を比較することにより、非磁性材料の通常像には、磁性材料で確認された像質の顕著な低下はおきないことが判明した。この結果から磁性材料における像質の低下は、磁性体試料に特有の現象で厚膜条件であることの影響ではないと考えられる。磁性材料の厚い領域を観察する際には、像質の低下を抑制するためにエネルギーフィルターを積極的に活用することが必須であると考えられる。

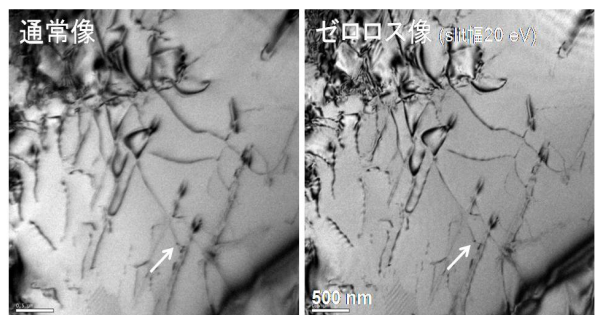


図6 非磁性材料の通常像およびゼロロス像の比較。

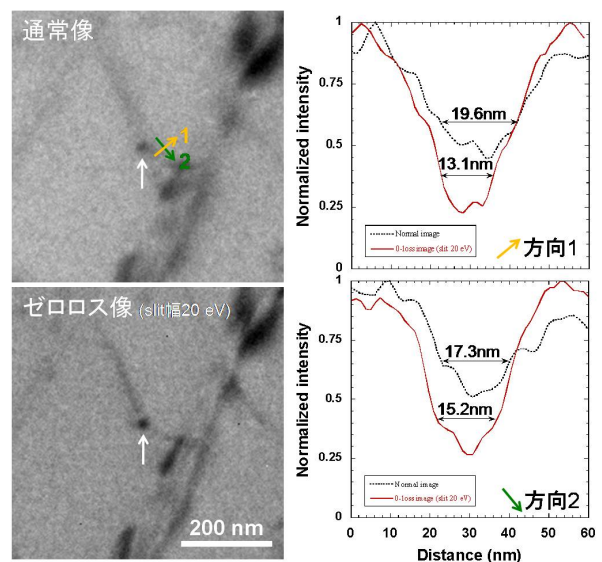


図7 非磁性材料の通常像およびゼロロス像およびある局所領域の規格化された電子強度の線プロファイルの比較。

# 構成大学・機関が開催した 国際研究集会

(平成 21 年)



[九州大学]

**The Twelfth Frontiers of Electron Microscopy  
in Materials Science, FEMMS2009**

(第12回材料科学における電子顕微鏡最前線国際会議)

日時： 平成21年9月27日～10月2日

場所： ハウステンボス（長崎県佐世保市）

主催： FEMMS2009 組織委員会

後援： 日本学術振興会、超高压電子顕微鏡連携ステーション  
九州大学超高压電子顕微鏡室

物質・材料研究においてナノメートルあるいは原子レベルでの微視的構造ならびに状態を直接的に解析する手法として、電子顕微鏡は今日広く活用されている。特に、ナノテクノロジーとされる新規なナノ物質の創成やナノスケールでの物質の構造制御による新規な物質・材料開発研究において、電子顕微鏡が果たす役割は益々重要になってきており、装置や解析手法の新たな発展が新しい研究分野の開拓に繋がることから、新しい解析技法とそれらの応用に関する研究が世界的に精力的に進められている。本会議は、材料科学分野への直接的な応用を念頭にした電子顕微鏡解析研究の最先端の研究成果を集約し、参加する第一線の研究者同士で十分に議論する場を提供することによって、この分野の発展に具体的に資することを目的としており、1986年の第1回以降ほぼ2年に一度のペースで開かれている。

上記の主旨を生かすために本会議は、招待講演者による単独セッションとポスターによる一般講演発表で構成した。18名の国際組織委員らとともに、まず取り上げるべき主要テーマについて意見交換を行い、新奇装置開発、高分解能透過電子顕微鏡解析、検出器・高感度記録の発展、その場・高速動的解析、先端分析電子顕微鏡、3次元構造解析、超高压電子顕微鏡の新展開、走査電子顕微鏡の応用、材料科学における新たな展開、の9つのセッションを設け、それぞれのセッションについて、日本と海外からそれぞれ1名ずつのオーガナイザーを指名して招待講演者の選定をお願いした。このとき、大筋として講演者の1/3を日本側から推薦することとした。この中で、“超高压電子顕微鏡の新展開”のセッションは超高压電子顕微鏡連携ステーションが主体となって企画した。このようにして各セッションから推薦された講演者案を持ち寄って全体の調整を諮り、全体で47件からなる口頭発表のプログラムを決定した。一方、ポスター発表には、50～70件程度との予想を遙かに上回る128件の申し込みがあり、装置開発、新たな解析技術から様々な材料研究に至る123件の多彩な研究成果が発表された。

超高压電子顕微鏡関連の研究発表を下記の表に示す。“超高压電子顕微鏡の新展開”のセッションでは、九州大学の新超高压電子顕微鏡の整備状況とそれを応用した最新の研究成果ならびに名古屋大学の新規超高压電子顕微鏡設置計画をこれまでの超高压電子顕微鏡

の発展とともに講演がなされ、各国からの参加者からも強い興味を示され、多くの質問が寄せられた。また、後述する外村彰博士による基調講演でも、超高压電子顕微鏡の特質を最大限に活用したホログラフィー観察の成果と、それをベースにした将来像が示された。学会終了後には、学会の参加者の中で約40名が九州大学超高压電子顕微鏡室を訪れ、最新鋭の超高压電子顕微鏡などの見学が行われた。

このほかの会議の成果としては、まずは米国で進められてきたTEAMプロジェクトの総括とそれに関連した最近の色収差補正器の開発などに関する報告がなされたことが挙げられよう。さらに、我が国で進められてきた高分解能収差補正電子顕微鏡や無冷媒超伝導マイクロカロリメーターX線検出器などの開発状況とそれらがもたらす新しい研究の可能性について、世界に対して明確に発信できた意義も大きい。海外からの多くの参加者に我が国の技術ならび研究水準の高さを改めて印象づけることができたと感じている。このほかに、高分解能の原子構造・状態解析やその場・高速動的解析についても、着実に材料科学における新しい研究展開が進められている印象を強く抱いた。トモグラフィーを中心とする3次元解析についても装置改良や画像再構築などにおける着実な進歩が報告された。

この会議での基調講演には、国際的に顕著な業績を挙げた研究者として、国際組織委員会メンバーによる投票によって外村彰博士（日立製作所フェロー）が選ばれた。現地の実行委員としても我が国から選出され嬉しい限りであった。博士は、長年の地道な装置開発によって可能になった電子線ホログラフィーとそれによって解明された数々の量子現象について平易な口調でまとめられ、その功績の大きさを改めて認識させられるとともに、今後の展望についても熱く語られて強く印象づけられた。

今回は、参加人数に対して広めの講演会場（1会場）が得られ、そこで口頭発表とポスター発表の全てを行うことができた。しかもポスターは全会期にわたって掲示することが可能であった。そのため、参加者全員が学会期間中にわたって常に一同に会し、研究発表に関する質疑や討論ばかりでなく、研究動向に関する様々な立場からの多角的な議論や研究打ち合わせなどが参加者間で自由に行われ、本会議の成果を大きく高めた。また、多くの参加者が開催地内に宿泊したため、研究者間の交流も深めることができたと確信する。今回の開催地は、この規模の学術会議にはほぼ理想的な環境であった。

この会議を本格的に準備し始めた頃に、世界的に経済状況が悪化し、また円高基調や新型インフルエンザの流行も加わり、開催に強い不安を抱くことも度々であったが、結果的には本シリーズで最大となる200名を越す参加があり、充実した内容となって成功裡に終えることができた。本会議での成果の一部は、*Journal of Electron Microscopy* 誌に論文として発表する。次回はカリフォルニアにおいて、2011年に開催される予定である。

口頭発表（招待講演）

*Session: Materials science and engineering*

Atomic-scale imaging of surfaces and interfaces by aberration-corrected STEM

N. Shibata, S.D. Findley, T. Mizoguchi, A. Goto, S. Azuma, K. Matsunaga, T. Yamamoto, Y. Ikuhara (The University of Tokyo)

*Session: In-situ and ultra-fast analysis*

Studies on electron-irradiation produced lattice defects in metals with HVEM

K. Arakawa, T. Nagase, H. Mori (Osaka University)

*Session: New stage of development in HVEM*

Instrumentation and application of cryo-HVEM in the Korea Basic Science Institute (KBSI)

J.-M. Kim, S.-G. Lee, S.-W. Nam, S.-W. Lee, K. Song, J.-G. Kim, Y.-M. Kim, Y.-J. Kim (Korea Basic Science Institute)

New environmental HVEM in Nagoya University

N. Tanaka (Nagoya University)

Newly developed energy-filtering HVEM at Kyushu University

S. Matsumura (Kyushu University)

*Plenary talk by the distinguished lecturer*

Observation of magnetic fields based on the AB effect

A. Tomomura (Hitachi, Ltd)

ポスター発表

Microstructures and electrical properties of TiO<sub>2</sub>-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics

H. Unno, Y. Sato, T. Okita, S. Toh, S. Matsumura (Nippon Steel, Kyushu University)

Atomic and electronic structures of Pb/ZnO interface; HRTEM, EELS and *ab-initio* calculation

N. Sakaguchi, S. Watanabe, H. Ichinose (Hokkaido University)

Estimation of the activation energy for the migration of self-interstitial atoms in high-purity tungsten by using HVEM

T. Amino, K. Arakawa, H. Mori (Osaka University)

Small grain formation by swift heavy ions in CeO<sub>2</sub>

K. Yasunaga, T. Sonoda, K. Yasuda, S. Matsumura (Kyushu University)

Growth of the tungsten oxide nanorods: an in-situ TEM observation study

T. Tokunaga, T. Kawamoto, K. Tanaka, Y. Hayashi, K. Sasaki, K. Kuroda (Nagoya University)

---

Development of in-situ fracture observation technique with load and displacement measurement in HVEM

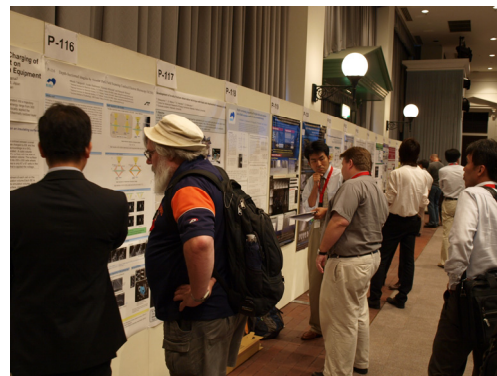
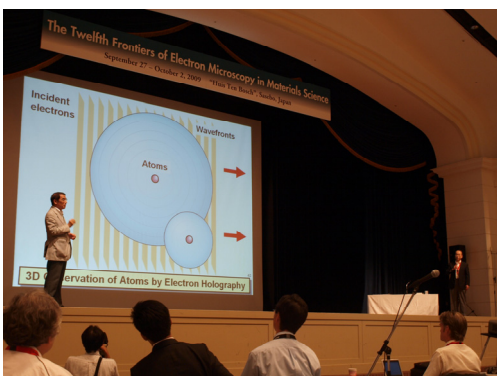
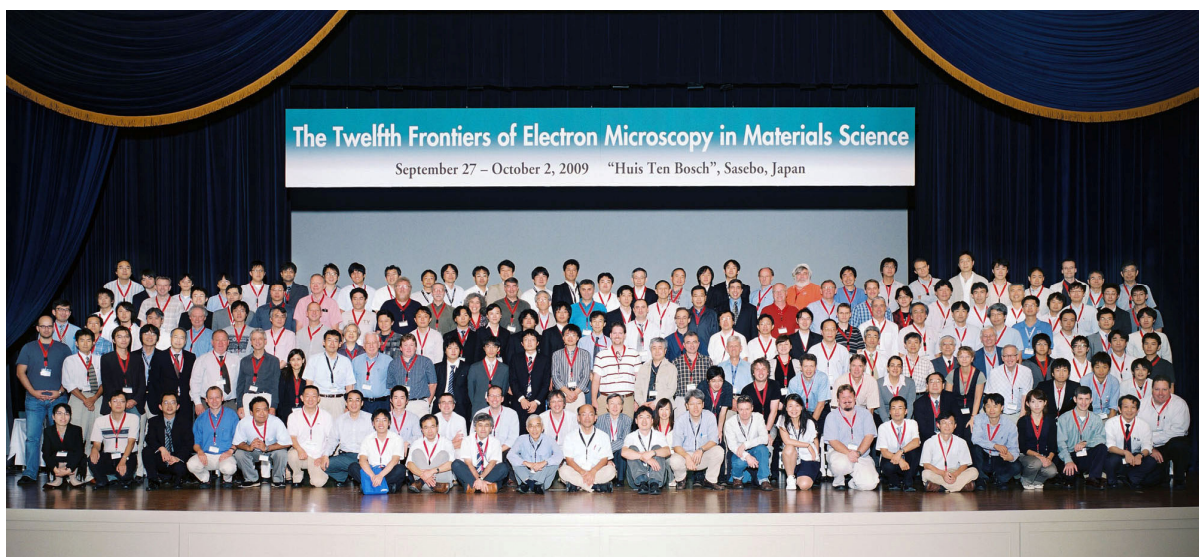
T. Shibayama, G. Matsumo, K. Hamada, S. Watanabe (Hokkaido University)

Three-dimensional visualization and quantitative analysis of dislocation microstructure using electron tomography in an austenitic steel

M. Mitsuhashi, S. Hata, K. Ikeda, H. Nakashima, M. Tanaka, K. Higashida (Kyushu University)

Three dimensional structure of crack tip dislocations revealed by high voltage electron microscopy in a silicon single crystal

M. Honda, M. Tanaka, K. Higashida (Kyushu University)



[大阪大学]

## Workshop on the Bases of Metallic Glasses (金属ガラスの基礎に関するワークショップ)

主催 大阪大学超高压電子顕微鏡センター

共催 超高压電子顕微鏡連携ステーション

日時：平成 21 年 7 月 25 日 10:00~18:00

場所：大阪大学超高压電子顕微鏡センター

講演：

(1) *Takeshi Egami (Joint Institute for Neutron Sciences, Department of Materials Science and Engineering, Department of Physics and Astronomy, University of Tennessee, Knoxville, TN, and Materials Science and Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN)*

**Nature of the Glassy State**

(2) *Yoji Shibutani (Department of Mechanical Engineering, Graduate school of Engineerings, Osaka University)*

**Local Relaxation and Global Deformability of Amorphous Metals using Finite Element Method**

(3) *Yoshihiko Yokoyama (Advanced Research Center of Metallic Glasses, Institute for Materials Research, Tohoku University)*

**My recent progress on Zr-Based BMGs**

(4) *Junji Saida (Center for Interdisciplinary Research Managing and Planning Section, Tohoku University)*

**Relationship between deformation and microstructure in Zr-based metallic glasses**

(5) *Akira Takeuchi (WPI Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University)*

## Molecular Dynamics Simulations of Metallic Glasses with Cluster-Packed Structures

(6) *Tetsu Ichitsubo (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University)*

### Physical properties and structural fluctuation in metallic materials

(7) *Hidemi Kato (Institute for Materials Research, Tohoku University)*

### Dynamic relaxation behavior in metallic glass"

(8) *Hisanori Tanimoto (Graduate School of Pure and Applied Sciences, Tsukuba University)*

### Physical properties and structural fluctuation in metallic materials

(9) *Takeshi Nagase (Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University)*

### Solid-state amorphization by electron irradiation

#### ワークショップの概要

Takeshi Egami 教授(テネシー大学)は、「Nature of the Glassy State」について講演を行った。金属ガラスの構造を議論するにあたって、金属結晶で用いられる格子欠陥・原子空孔・格子間原子といった概念を用いることはできず、かわりに atomic stress という概念を用いて構造の議論が可能であることが提案された。この atomic stress の分布、特に、negative part と positive part の分布により、ガラスの性質と構造不均一性の議論が可能であるとの考え方が報告された。

永瀬丈嗣助教(大阪大学)は、「電子照射による固相アモルファス化現象」と題し、結晶およびガラスへの MeV 電子照射により導入される構造揺らぎ(結晶では原子空孔と格子間原子からなる Frenkel pair、金属ガラスでは Free volume と Anti Free volume からなる Density Fluctuation)により誘起される現象について、固相アモルファス化に着目した発表を行った。

ワークショップでは、金属結晶に比べてその原子構造に関する理解が大きく遅れている金属ガラスの構造を atomic stress という概念を用いて取り扱う考え方、また構造緩和・結晶化・アモルファス化といった現象や機械的性質を新しい概念に基づいて解釈する試みなどについて、深い議論や新たな概念を議論する場が共有された。また、超高压電子顕微鏡内 MeV 電子照射法が、結晶における格子欠陥の基礎研究に重要な役割を担っているのと同様、金属ガラスにおける atomic stress ・構造揺らぎの研究においても重要な役割を担うことが再認識された。

# 広報記事

(平成 21 年度)

# 広報記事

(平成21年度)

名古屋大学エコトピア科学研究所

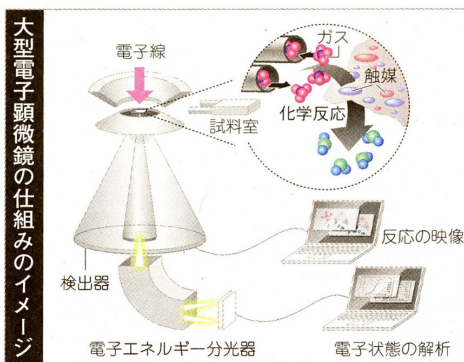


# 名大に大型電子顕微鏡

## 世界初化学反応ライブ観察

化学反応の過程などを原子レベルで直接観察できる世界初の大形電子顕微鏡を、名古屋大(名古屋大)が企業と共同開発し、一年後の完成を目指して建設することが分かった。車の排ガスを無害化する新しい触媒材料や、効率的な燃料電池の開発研究など、日本の環境科学技術の発展に大きく貢献すると期待される。

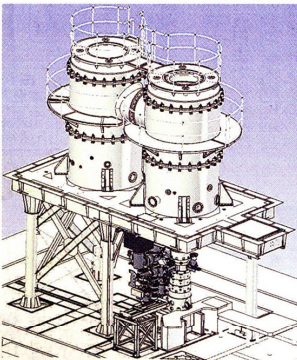
顕微鏡は高さ約七・六メートル、同市千種区のは、触媒や酸化、還元名大東山キャンパスにといった化学反応を顕建設。国が二十億円余、微鏡内で実際に起こすの本体建設費を拠出することができると。刻する。百万ボルトの直流高、一刻と変化する触媒の電圧で加速させた電子、原子の動きを生、線で照射し、〇・一ナノメートルの立体画像で映し出す。これは、化学反応に



大型電子顕微鏡の仕組みのイメージ

### 新触媒、燃料電池 環境技術に期待

必要な酸素や水素などのガスを、顕微鏡内の小さな試料室内に入れて、その場で反応を再現できる仕組みを開発したからだ。従来の大型電子顕微鏡は真空状態でしか試料を見られず、反応の前と後の変化の違いは分かっていても、変化の過程自体は見られなかった。この顕微鏡の産業応用への期待は大きい。例えば、燃料電池の電

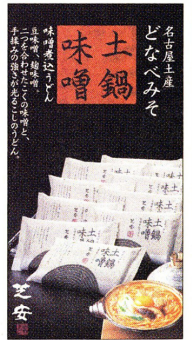


大型電子顕微鏡の完成予想図(名古屋大提供)

平野真一学長は「この顕微鏡は世界をリードする最先端の設備だ。研究の中核施設として国全体の発展につながり、国もその重要性を理解してくれた」と話している。名古屋大は顕微鏡を、全国の大学研究者や産業界にも開放する方針。



発行所 中日新聞社  
名古屋市中区三の丸一丁目6番1号  
〒460-8511 電話 052(201)8811



きょうの紙面

6 3 「グルジア  
中国 権益  
サンデー版  
+テレビ  
大回 わが

# 広報記事

(平成21年度)

大阪大学超高压電子顕微鏡センター

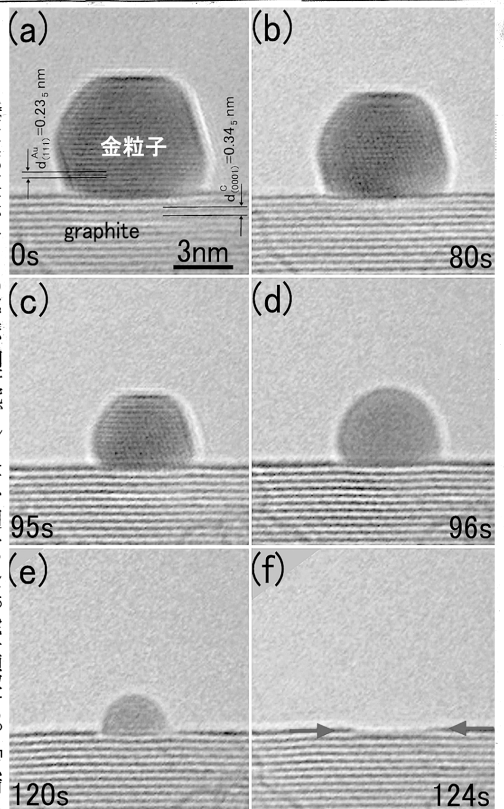
平成 22 年 1 月 15 日 科学新聞 配信

# ナノ粒子の融点降下

## 森・阪大教授らの研究グループ 電顕でその場観察成功

固体のサイズを小さくし（ナノ粒子）には見られない特  
てゆき、粒径を数ナノ（n）異な物理的・化学的性質が  
m）にまで減少させる。現れてくる。なかでも固体  
の融点がサイズの減少ととも電子回折、熱分析、電界

センターの森博太郎教授、  
李正九査員准教授（現韓国  
KIMS）らの研究グルー  
プは、電子顕微鏡その場観  
察法によってこの融点降下  
を原子尺度で直接観察する  
ことに初めて成功した。



金における融点降下のその場観察。基板は1100 Kに保たれた黒鉛。縮小過程において金のサイズが約5 nmにまで小さくなったところで結晶→液体変態（溶融）が生じている（図d）

この成果、同研究グループが独自に開発を続けてきた、電子顕微鏡内蒸着による結晶成長と高温高分解能観察とを組み合わせる研究手法によって得られた研究成果である。森教授による「これまでこの手法を用いて、微小系（例えば金ナノ粒子）の相図の特徴を究明してきましたが、今回の観察はその延長線上でのものです。成果のポイントには、実空間において融点降下という熱力学的現象を原子スケールで可視化した点にあると思います」という。

具体的には、黒鉛基板上に置かれた金粒子の融点降下層が欠損していたとして、

下で調べられた。電子顕微鏡内で黒鉛基板上に形成された直径約8 nmの金ナノ粒子を室温から加熱していくと、バルク金の融点（1337 K）より237 Kも低い1100 Kで顕著な金原子の蒸発（昇華）が起りはじめた。1100 Kで保持すると、金の昇華はもななして粒子のサイズは漸次縮小し、直径約5 nmまで小さくなると結晶の金粒子は液体に変化した。

その後、引き続き金の蒸発によって、黒鉛基板上の金粒子は完全に消滅した。このとき、溶融金粒子と接触していた炭素の最外層に

「以前に、黒鉛基板上の銀ナノ粒子における縮小過程を研究し、銀ナノ粒子の場合には、今回の金ナノ粒子とは対照的に、粒子は溶融することなく昇華のみによって固体のまま消滅することを明らかにしています。こうした差異の原因を両金属に対する炭素原子の溶解挙動の差に基づいて説明できると考察しており、これを実証するための研究を展開しているところで

09年11月25日付の英国科学雑誌Nanotechnology誌に掲載された。