電子顕微鏡の現状と将来展望

第3回/最終回 先進原子分解能電子顕微鏡による材料局所構造解析

東京大学 柴田 直哉

微小な電子プローブを用いて原子スケールの構造観察を行う走査型透過電子顕微鏡(STEM)は、収差補正技術の確立に伴ってここ10年で大きな進歩を遂げている。現在の世界最高分解能は50 pm以下にまで達しており、原子サイズ以下の空間分解能が実現している。一方、最近ではSTEMの検出器開発にも大きな進展があり、従来は難しかった軽元素原子観察、原子スケール組成分析、超高分解能電磁場観察などが可能になりはじめている。本稿では、原子分解能STEMの現状と将来展望に関して報告する。

KEYWORDS: STEM, detector, atom, EDS, electromagnetic field

I. はじめに

20世紀末に実現した磁界レンズの球面収差補正技術は、その後20年を経て今や電子顕微鏡に無くてはならない技術となった。球面収差補正技術の誕生する以前は主に対物レンズの球面収差が空間分解能を制限しており、如何に小さな球面収差係数を有する対物レンズを設計するのかに大きな焦点があった。1,250 kVの加速電圧を有する超高圧電子顕微鏡を用いた当時の最高空間分解能は1 Åであった。これは原子の世界を直接観察できる空間分解能である。しかし、球面収差補正技術が確立して以降、加速電圧が200~300 kVの汎用電子顕微鏡においても1 Åを凌駕する空間分解能が実現し始め、現在の世界最高性能は300 kVの装置で達成された0.405 Åである¹⁾。水素のボーア半径が約0.53 Åということを考えれば、現在の空間分解能は原子サイズよりも小さな世界を観察できることになる。それでは一体、原子サイズ以下の世界に電子顕微鏡は何を見るのだろうか? 大変興味深い問いが最先端電子顕微鏡の眼前に聳えている。

一方、先述の収差補正技術の恩恵を最も被った手法が走査型透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM)である。図1に模式的に示すように、STEMは細く絞った電子プローブを試料上で走査し、各走査点からの透過散乱電子を試料下部の検出器で

検出してその信号強度をモニター上に表示して像を形成する電子顕微鏡手法である。また、エネルギー分散型X線分光法(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS)や電子エネルギー損失分光法(Electron Energy-Loss Spectroscopy)を併用すれば、電子プローブサイズ程度の領域からの超高分解能組成分析や電子状態解析も可能であり、局所分析にも長けている手法である。図1にSTEM法の模式図を示す。STEMでは、通常円状あるいは円環状の検出器を逆空間に挿入して像を形成するが、

図1 原子分解能STEM法の模式図

Materials Characterization by Advanced Transmission Electron Microscopy: Naoya Shibata.

(2019年7月18日 受理)

図2 SrTiO₃[110]入射のSTEM像⁴⁾

その大きさや配置によって性質の異なる像を同時形成することができる。例えば高角散乱された電子のみを選択的に結像に用いる環状暗視野法 (Annular dark field: ADF) では、円環状検出器で高角散乱電子を一括検出することで、構成元素の原子番号に敏感な像を形成することができる。一方、小さな円状の検出器を用いる明視野法 (Bright field: BF) では、透過電子のみを小さな円状検出器で検出することで、平行照射の高分解能 TEM と同等な像を形成することができる。図2(a)にSrTiO₃を[110]方向から観察した場合の ADF STEM 像を示す。像中の輝点は原子位置に直接対応している。このモードでは高角散乱された電子を結像に用いているため、電子を高角散乱しやすい重い元素ほど明るいコントラストで結像される。よって、Sr-O 原子カラムが最も明るく、ついで Ti カラムが観察できている。一方、酸素カラムは散乱能が小さく、このモードでは観察することは難しい。BF 像を併用すると O カラムが観察できる場合もあるが²⁾、通常の高分解能 TEM のようにフォーカスや試料厚に像コントラストが強く依存するため、robust な観察には不向きである。そこで著者らのグループでは、ADF や BF を補完する新たな検出器および結像法の開発を精力的に行い³⁾、軽元素原子の可視化や電磁場の可視化を実現してきた。また最近では、STEM-EDS 法の原子分解能化による材料界面局所組成分析も行っている。本稿では、そのような STEM 手法開発に関して報告するとともに、原子分解能 STEM の今後の展望を議論する。

II. STEM による軽元素原子の直接観察

上述のように、従来の ADF 法では軽元素原子の観察はその結像原理から一般に困難であると言わざるを得ない。一方、BF 法は軽元素の観察が可能であるが、コントラスト特性が robust ではなく、像解釈が複雑である。この問題を解決し、軽元素原子を高コントラストで観察する手法として、明視野領域を巧妙に利用する検出方法が開発された⁴⁾。現在、この手法は環状明視野法 (Annular Bright Field: ABF) と呼称され、STEM のスタンダードな観察法となっている。

図1にABF法における検出器ジオメトリの模式図を示す。ABF法では、検出器の外角を電子プローブ収束

角と同程度に小さく設定し、内角をその半分程度にすることで、BF領域の低角散乱電子を選択的に検出するように設定する。ABF法によりSrTiO₃を[110]方向から観察した結果を図2(b)に示す。ABF像では、ADF像では観察できなかったO原子カラムが明瞭に観察できしており、Sr-O、Ti、O原子カラムがいずれもバックグラウンドに対して暗いコントラストとして結像されることがわかる。また、マルチスライス法を用いた像シミュレーションにより、非常に広範囲の試料厚に亘って常に原子カラム位置が暗いコントラストで結像されるrobustなコントラスト特性を示すことも分かった。つまり、ABF像では像コントラストから軽元素原子カラム位置を直接決定できる手法であるといえる。この手法を用いてLiやHなどの超軽元素原子の直接観察も可能であることが示されている⁵⁾。

III. 原子分解能 STEM-EDS による局所組成分析

近年、X線分析用シリコンドリフト検出器 (Silicon Drift Detector: SDD) の高性能化により、STEM法の極めて高い空間分解能を維持したまま単原子レベルでのSTEM-EDS分析が可能となり⁶⁾、様々な研究分野にその応用範囲を拡げている。特に、材料内部の界面や欠陥周囲の元素偏析現象の解明に大きな威力を発揮すると期待できる。ここでは、筆者らのグループがジルコニアセラミックスの粒界偏析研究に応用した例⁷⁾を紹介する。

ジルコニアセラミックス (ZrO₂) は、燃料電池の固体電解質や構造部材などに用いられるセラミックスであり、その特性向上のためイットリウム (Y) などの希土類元素が適量添加されている。この希土類元素は材料内部で均一に分布しているわけではなく、粒界や表面などの界面部分に偏析する傾向にあることが知られており、それが材料特性に大きな影響を及ぼす。しかし、粒界は原子レベルの複雑な構造を有し、偏析現象にはさまざまな点欠陥が関与すると考えられていることから、セラミックスにおける粒界偏析現象の本質を理解することは極めて難しいのが現状である。また、これらの元素は粒界のみに存在するのではなく結晶内部にも存在するため、粒界にどの程度濃化しているかを原子レベルで実験的に捉えることは極めて困難であった。そこで筆者らのグループでは、原子分解能 STEM-EDS を用いて、Y 原子を添加したジルコニアセラミックス粒界の原子レベルの組成マッピングを試みた。図3にその結果の一例を示す⁷⁾。この粒界はバイクリスタル法によって作製した人工粒界であり、Σ3の相対方位関係にある粒界である。また、粒界面は{111}面である。(a)にADF像を示す。ADF像から、双方の結晶は原子レベルで平坦な粒界を形成しており、アモルファス層などの第二相は形成されていないことがわかる。しかし、YとZrは原子番号が隣同士であ

図3 Y添加ジルコニア粒界の原子分解能 STEM-EDS 結果⁷⁾

り、像コントラストから粒界近傍の Y 分布を同定することは極めて難しい。そこで、STEM-EDS 分析を行い、この粒界近傍の (b) Zr および (c) Y のカウントマップとして表示した像をそれぞれ示す。この結果から、粒界近傍の数ナノメートルの領域においては、Y 濃度が $\{111\}$ カチオン面一層ごとに濃淡を繰り返す規則的な構造が形成されていることが明らかとなった。更に、モンテカルロ計算を用いた理論解析によっても、実験結果と同様の規則的な偏析構造が再現されることがわかった。本結果は、平均場近似からスタートする従来の粒界偏析の描像と実際の原子レベルの偏析現象には異なるメカニズムが存在することを示しており、原子分解能 STEM-EDS がセラミックス界面の偏析現象の本質解明に極めて有効であることを示している。

IV. STEM による電磁場の直接観察

1. 微分位相コントラスト法

(Differential Phase Contrast: DPC)

DPC STEM 法は、STEM を用いて材料内部の電磁場を直接可視化できる手法として近年大きな注目を集めている。図4に DPC 法の模式図を示す。DPC 法では、電子プローブを形成する光学系は通常の STEM と同等であるが、用いる検出器が異なる。DPC 法に用いる検出器は、その内部を複数の部分(セグメント)に分割した分割型検出器もしくはピクセル型検出器である。ここでは、分割型検出器の場合を例に、電磁場を可視化できるメカニズムを説明する。もし、試料内部に電子線入射方向と垂直な成分を有する電磁場が存在している場合、入射電子線は電磁場から力を受け、電磁場の強さに比例した角度だけ偏向される。このときの偏向角は微小であるため、円状あるいは円環状検出器でこの偏向を捉えるこ

図4 DPC STEM 法の模式図

とは極めて困難である。一方、分割検出器を用いた場合、入射電子線が偏向されると、各検出セグメントで検出される信号に差が生じる。この差の度合は、対角に配置された検出セグメント信号の差分計算により定量的に評価することが可能である。つまり、電子プローブを走査する試料各点において検出セグメント信号の差分計算を行うことにより、試料各点における電子線の偏向量および偏向方向を算出し、試料内部の電磁場分布を可視化できる。これが DPC 法の基本的なメカニズムである。DPC 法は BF 領域を利用して結像するため、ADF 法との併用が可能であり、構造情報(ADF 像)と電磁場情報(DPC 像)を同一視野で同時に観察することを可能にする。この特徴は、界面や欠陥などの近傍でどのように電磁場構造が変化しているのかを実験的に観察する上で極めて有利な特徴である。

DPC 法が提案されてから 40 年以上が経過しているが⁸⁾、最近まで一部の研究者のみに利用される特殊な手法であった。ところが、近年 DPC 法に対応できる検出器開発の急激な進展に伴い、DPC 法は特殊な手法から ADF 法や BF 法のような一般的な観察手法になりつつある。また最近では、欧米を中心に STEM 用ピクセル型検出器が実用化され、DPC やタイコグラフィーなどの位相イメージングを内包した 4D STEM と呼ばれる新しい研究分野が急速に発展している。

2. DPC STEM を用いた材料電磁場観察

ここでは、DPC 法を用いて実際の材料内部の電磁場観察を行った一例として、半導体 pn 接合の観察に応用した例を示す⁹⁾。

半導体内部の p 型領域と n 型領域の界面である pn 接合界面は、トランジスタ、発光ダイオード、太陽電池などの機能特性発現の起源となる重要な界面である。これらのデバイス開発においては、pn 接合界面の正確な位置および空乏層幅等を実験的に直接決定する技術が不可

図5 GaAs中のpn接合のDPC STEM観察結果⁹⁾

欠である。pn接合界面には、p型領域とn型領域の電位差に起因する内蔵電場が形成されており、その電場を直接観察することができれば、pn接合界面位置およびpn接合幅を実験的に決定できる可能性がある。そこでDPC法により、GaAs結晶中のpn接合界面を直接観察可能かどうか検討した。

図5に、(a)ADFおよび(b)DPC法によって同時観察したpn接合界面領域の観察像を示す。DPC像のコントラストは面内電場の強さに対応している。ADF像では、p型領域、n型領域およびその間の領域に有意なコントラスト変化を検出することはできなかった。一方、DPC像では、p型領域とn型領域の中間部分に明瞭な直線状コントラストが観察されている。この像は、pn接合界面直上にn型領域からp型領域の方向に向かって局所電場が形成されていることを示している。つまりDPC法は、これまでのSTEMでは観察できなかったpn接合界面を、電場観察を通して可視化できることを示している。

この他に、DPC法は材料内部の磁場観察にも極めて有効であり¹⁰⁾、近年では磁気スキルミオンの直接観察などにも応用されている。

V. 原子分解能 STEM の将来展望

先述したように、収差補正技術の進展に伴って、電子プローブ径は水素のボーア半径以下にまで絞れるようになった。それでは、このような小さな電子プローブによって何が見える可能性があるのか？一つの可能性として、筆者らのグループではDPC法の原子分解能化による原子内部の電磁場観察にトライしている¹¹⁾。図6はSrTiO₃結晶を[001]方向から原子分解能DPC STEMにより電場観察した結果である¹²⁾。DPC像のコントラストは面内電場強度に対応しているが、原子中心から放射状に電場が湧き出す様子が観察された。この電場は原子内部の電場であり、正電荷を有する原子核とその周囲の電子雲の間に存在する電場である。つまり、原子サイズ以下にプローブを絞ってDPC観察すると、原子の内部構造を電場変化として観察できる。この結果は、従来の超高分解能電子顕微鏡法が原子の直接観察に主眼を置いていたのに対して、原子内部の更にミクロな構造観察が

図6 SrTiO₃[001]の原子分解能DPC STEM像¹²⁾

今後の電子顕微鏡のターゲットとなり得ることを示唆している。今後更なる検出器の高度化などにより、原子内部や原子間の構造を実空間で直接観察できる日が来るかもしれない。

VI. おわりに

球面収差補正装置が確立して早20年近くが経過したが、その間、原子分解能電子顕微鏡は目覚ましい発展を遂げた。本稿でも紹介したように、今や原子サイズ以下の空間分解能が達成され、HやLiなどの超軽元素や原子内部の電場分布までもが観察できるようになっている。しかし、実はこのような超高空間分解能も電子波の原理的な波長限界には未だ程遠く、まだまだ伸び代があると言えるかもしれない。更なる装置開発の進展が楽しみである。

— 参考文献 —

- 1) S. Morishita et al., *Microscopy*, 67, 46-50 (2018).
- 2) N. Shibata et al., *Science*, 316, 82-85 (2007).
- 3) N. Shibata et al., *J. Electron Microsc.*, 59, 473-479 (2010).
- 4) S.D. Findlay et al., *Appl. Phys. Lett.*, 95, 191913 (2009).
- 5) S.D. Findlay et al., *Microscopy*, 66, 3-14 (2017).
- 6) K. Suenaga et al., *Nature Photo.*, 6, 545-548 (2012).
- 7) B. Feng et al., *Nature Comm.*, 7, 11079 (2016).
- 8) N. H. Dekkers and H. D. de Lang, *Optik*, 41, 452-456 (1974).
- 9) N. Shibata et al., *Sci. Rep.*, 5, 10040 (2015).
- 10) N. Shibata et al., *Acc. Chem. Res.*, 50, 1502-1512 (2017).
- 11) N. Shibata et al., *Nature Phys.*, 8, 611-615 (2012).
- 12) N. Shibata et al., *Nature Comm.*, 8, 15631 (2017).

著者紹介

柴田直哉 (しばた・なおや)

東京大学大学院工学系研究科総合研究機構
(専門分野/関心分野) 最先端電子顕微鏡開発とそれを用いた材料界面研究