最近の研究

電子線トモグラフィーによる 格子欠陥の3次元可視化

波多 聰1)	光 原 昌 寿 ₂₎	田中將己**
宮 崎 裕 也***	池田賢一*2)	金子賢治**
中島英治勠	東田賢二 **	松村 晶 ^{**}

1. はじめに

X線CT(computed tomography:コンピューター断層撮 影法)の原理を透過電子顕微鏡(TEM: transmission electron microscope)に応用した電子線トモグラフィーは,物質のナ ノ構造を3次元で観察・解析する方法として,また,人間 の直感に訴える新しいナノ構造可視化技術として,様々な材 料への応用が進んできている.電子線トモグラフィーについ ては本誌で既に解説がなされており⁽¹⁾,本稿ではその後の進 展として,結晶内部の格子欠陥を3次元可視化する取り組 みを紹介する.

2. 電子線トモグラフィーと TEM 回折コントラスト

電子線トモグラフィーでは、TEM 像が投影要件(projection requirement⁽²⁾)を満足していることが前提とされる.こ れは、TEM 明視野像を例にとると、厚い試料ほど、また、 質量や密度の大きい試料ほど入射電子の多くが散乱される結 果、明視野像が暗くなることを意味し、いわゆる、質量・厚 み(mass-thickness)コントラストに対応する.非晶質試料の 場合には投影要件は満足されるものと考えられるが、回折コ ントラストを生じる結晶性試料の TEM 像では事情が異な る.加速電圧 200 kV 程度での低次回折波の回折角は0.1°の オーダーなので、TEM 内で試料を 1°傾けるだけでも回折条 件の変化は大きいものとなる. この回折条件の変化のため に,試料の厚みや質量が一定でもTEM 像強度が大きく変化 してしまう.また,回折条件が一定に保たれていても,等厚 干渉縞に代表される動力学的回折コントラストが,特に,晶 帯軸入射条件において避けられない. これらの影響で投影要 件が満たされなくなることを避けるために,結晶性試料のト モグラフィー観察では,回折コントラストの急激な変化が現 れにくい観察法,例えば,高角度環状暗視野走査透過電子顕 微鏡法(HAADF-STEM: high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy)を用いることが多 い⁽²⁾.

一方,筆者らは電子線トモグラフィーの適用範囲の拡大を 目指して,回折コントラストでのみ可視化できる格子欠陥, 例えば,転位,積層欠陥および合金ドメイン構造における逆 位相境界などの3次元観察の可能性を追求している⁽³⁾⁻⁽⁶⁾. 以下では,3次元画像の質の向上に成功している転位(線状 格子欠陥)の電子線トモグラフィー観察について主に述べる.

3. 格子欠陥の連続傾斜像の取得方法

電子線トモグラフィーでは,試料を少しずつ傾斜しながら 同一視野で何枚もの像を撮影する.これを連続傾斜像(tilt series)という.通常の薄膜試料の場合,試料の傾斜角度範 囲を±60°~±80°,傾斜ステップを1°~2°とすることが多い. 格子欠陥の連続傾斜像の撮影方法はステレオ観察のそれと似

^{*} 九州大学大学院総合理工学研究院;1)准教授 2)助教 3)教授(〒816-8580 春日市春日公園6-1)

^{**} 九州大学大学院工学研究院;1)助教 2)准教授 3)教授

^{***} メルビル;技術部

Three-dimensional Visualization of Lattice Defects by Electron Tomography; Satoshi Hata*, Masatoshi Mitsuhara*, Masaki Tanaka**, Hiroya Miyazaki***, Ken-ichi Ikeda*, Kenji Kaneko**, Hideharu Nakashima*, Kenji Higashida**, Syo Matsumura**(*Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga. **Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka. ***Mel-Build, Fukuoka) Keywords: electron tomography, lattice defect, dislocation, transmission electron microscopy (TEM), scanning transmission electron microscopy (STEM), three dimensions, dual-axis tomography 2010年4月7日受理



図1 格子欠陥の連続傾斜像を取得するための試料と試 料傾斜軸の関係.(a)回折波を生じている格子面 の法線方向と試料傾斜軸が平行となるようにすれ ば,試料傾斜しても回折条件が一定に保たれる. (b)(a)の条件が満たされているときの回折図形の 一例を示す模式図.回折波の逆格子ベクトルgが 試料傾斜軸と平行になっている.回折条件はgの 2波励起条件.

ている.すなわち,見たい格子欠陥の変位ベクトル(例え ば,転位の場合にはバーガースベクトル)と直交しない方向 の回折波を励起させ,その回折条件を一定に保ったまま試料 を傾斜しつつ,撮像する.この回折条件が試料傾斜とともに 変わってしまうと,格子欠陥のコントラストが現れる位置や 強度分布が変化してしまう.これは,前述の投影要件を満た さないことと同様に,3次元画像の像質低下を招く⁽⁷⁾.

そこで、図1(a)に示すように、回折波を生じている格子 面の法線方向を試料傾斜軸と平行にする.こうすれば、試料 傾斜に伴う像強度変化の少ない格子欠陥の連続傾斜像が得ら れる.実際の作業では、図1(b)のように、回折図形を見な がら、回折波の逆格子ベクトルgと試料傾斜軸がどの試料 傾斜角度でも平行となるように試料の向きを調整する.調整 がうまくいっているかどうかは、菊池線の動きを見るとわか り易い.すなわち、gと試料傾斜軸の平行度が十分でないと きには、試料傾斜とともにgの方向が試料傾斜軸から外 れ、菊池線が回転する.よほど入念にTEM 試料作製を行わ ない限り、このような結晶方位合わせの作業には2軸傾斜 機構および回転ステージが備わった試料ホルダーが必要であ



図2 高傾斜3軸試料ホルダー⁽⁸⁾. (a)±80°までのX 軸試料傾斜角度範囲を確保しつつ,±7°までのY 軸傾斜が可能な新しい二軸傾斜機構. (b)専用の 試料ホルダー台を用いて±5°までの範囲で0.01° 刻みの試料ステージ回転が可能.

る.市販のトモグラフィー対応ホルダーにそのような機能を 有したものはなかったため,筆者らは図2に示すような専用 の試料ホルダーを開発した⁽⁸⁾⁽⁹⁾.汎用の対物レンズポールピ ースの仕様であれば(例えば,FEI社のSuperTwinタイ プ),±80°までのX軸傾斜を確保しつつ,それと垂直なY 軸傾斜が±7°まで,試料ステージの回転が±5°まで可能であ る.

更に,回折条件を精密に調整する場合には,入射電子線の 傾斜機能を用いる⁽³⁾.図1(b)ではgの2波励起条件の場合 を示しているが,格子欠陥の高分解能観察に用いられる弱ビ ーム(weak beam)条件で行う場合には,高次の回折波(例え ば3g)を励起させて低次の回折波(例えばg)を対物絞りで選 択し,暗視野像観察することになる.

4. 先 行 研 究

電子線トモグラフィーによる格子欠陥の3次元観察を最 初に報告したのは英国ケンブリッジ大学 Midgley 教授のグ ループである⁽¹⁰⁾.彼らは,TEM 弱ビーム暗視野法と電子 線トモグラフィーを組み合わせて,六方晶系 GaN 結晶中の 転位組織の3次元可視化に成功した.2006年に発表された 原著論文⁽⁷⁾には,転位の3次元観察に関する歴史的背景(X 線トポグラフィー,ステレオ観察法),電子線トモグラフィ ーで転位を観察する意義(高転位密度組織の3次元可視化, 任意の方向からの観察),実験上の諸因子(試料厚みに依存し た振動コントラスト,転位のひずみ場の異方性,試料傾斜に 伴う回折条件のずれ,試料傾斜角度の不足⁽²⁾,試料傾斜軸の ずれ⁽²⁾)が3次元再構成画像に及ぼす影響,ステレオ観察法 との試料厚み方向の分解能比較,などについて述べられてお り,この3次元転位観察法を確立させようとする意志が伺 える.

筆者らは2005年の夏に Midgley 教授と面会する機会を得 て、上記の研究成果⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾を目にした.3次元再構成された 転位像は、GaN 結晶成長時の転位の発生と転位組織の発達 に関する重要な知見を含んでいた.同時に、この3次元観 察法の確立のために克服すべき2つの課題を示していた.1 つは、図1で述べた試料傾斜軸と回折条件の精密調整が行 えるトモグラフィー用試料ホルダーが当時なかったこと、も う1つは、転位線以外の強い回折コントラスト(等厚干渉縞 など)を除く画像処理が必要なために、3次元再構成画像の 取得に多大な労力を要していたことである.前者の課題につ いては、図2の高傾斜3軸試料ホルダーの開発で克服でき るようになった.後者の回折コントラストの問題に対して は、以下に述べるSTEMの利用により、画像処理なしでも 明瞭な3次元転位像が得られることがわかってきた⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾.

5. 格子欠陥の STEM 像

収束角3mrad程度以下の平行電子線を基本とするTEMの照射系に対して、STEMの照射系は小さいプローブ径と大きな電流量を両立させるために、収束角を5mrad~数十mradとした収束電子線照射系に設定されることが多い.こ

の STEM の収束電子線照射は、転位のトモグラフィー観察 に有利である.図3はフェライト(α-Fe)中の転位のTEM 明視野像(a)とSTEM明視野像(収束角7.5 mrad = 6.0 nm⁻¹⁾(b)である.回折波 g(hkl) = 310_{α-Fe}(加速電圧 200 kV での回折角 13.9 mrad = 11.1 nm⁻¹)の 2 波励起条件 ($\mathbf{k} = \mathbf{g}$, kは散乱ベクトル)から,励起誤差が正の方向に回折条件を ずらしていったときの像変化を比較している.励起誤差が小 さいうちは(**k**=g, 1.1g), TEM 像(a)の方が転位線のコント ラストが高い.ところが,励起誤差が大きくなると(k= 1.2g, 1.5g), TEM 像(a)では急激に転位線のコントラスト が低下するのに対して,STEM 像(b)では転位線が消えずに 見え続けている.しかも、3次元再構成で問題となる転位線 以外の回折コントラストが,STEM だと圧倒的に弱い.高 密度の転位や結晶粒界などを含む薄膜試料では、局所的な結 晶方位の変化は避けられないことが多く、広範囲の3次元 観察は容易ではない.こうした試料に対して、図3(b)の STEM 像における回折条件鈍感性はきわめて有効である.

図4は、オーステナイト系ステンレス鋼の同一視野を TEM(a)およびSTEM(b)で観察した例である⁽¹³⁾. TEM像 (a)では縦縞状の等厚干渉縞が観察されるとともに、無数の 斑点状コントラストが試料全面に見られる. これらは、イオ ン研磨により試料がくさび型に薄膜化されていること、およ び試料表面に転位ループ等の格子欠陥が形成されていること が原因である. 一方、STEM像(b)では等厚干渉縞が見えな くなっているとともに、斑点状の格子欠陥コントラストのサ イズが小さく、かつ弱くなっている. その結果、矢印で示し た試料内部のものと思われる転位がSTEM像(b)では明瞭 に確認することができる. これも、結晶内部の転位を見るの に収束電子線照射のSTEM が有効であることを示す一例で あり、前述のMidgley 教授のグループもSTEM でのトモグ



図3 TEM 明視野法(a)とSTEM 明視野法(b)で撮影したフェライト(α -Fe)中の転位像における回折条件依存性の 比較. $g(hkl) = 310_{\alpha-Fe} \circ 2$ 波励起条件(k = g, kは散乱ベクトル)から励起誤差が正の方向に徐々に回折条件 をずらしている.



図4 TEM 明視野法(a)とSTEM 明視野法(b)で撮影 したオーステナイト系ステンレス鋼の転位像の比 較⁽¹³⁾.等厚干渉縞やイオン研磨による試料表面 の格子欠陥のコントラストがSTEM 像(b)では弱 いために、転位線(矢印)が明瞭に観察されている.

ラフィー観察の有効性を提案している⁽¹¹⁾⁽¹²⁾. 結像における 相反定理⁽¹⁴⁾に基づけば,電子線を斜めから円錐状に入射す るホローコーン(空洞円錐)照射 TEM 像でも,収束電子線照 射の STEM と同様の特徴を有する転位像が得られることが 期待される.実際に,母相のひずみコントラストが弱く,広 視野にわたって明瞭に転位が観察される像が,ホローコーン 照射 TEM で得られることを筆者らは確認しており,トモグ ラフィー観察への適用を検討している.同時に,このような 収束電子線照射での格子欠陥像の理論的検討も,3次元画像 の信頼性の観点から今後なされるべきであろう.

6. 転位の電子線トモグラフィー観察

以上の格子欠陥観察法の検討結果を基に、転位のSTEM トモグラフィー観察を実施した例を図5に示す.試料は、図 4と同じオーステナイト系ステンレス鋼に、室温で5%の圧 縮変形を加えたものである.まず、試料傾斜軸と回折条件を 調整する.図5(a)に示すように、ここでは試料傾斜軸を γ-Feの[100]方向とし、*hkl*=200回折波の2波励起条件が± 70°の試料傾斜角度範囲で保たれるように、試料の向きもし くは電子線入射方位を調整する.具体的には、200回折波と 000透過波の間に暗い帯状に見える菊池バンドの位置が、試 料傾斜をしても動かなくなるように調整する.なお、この回 折図形から、試料傾斜角度と電子線入射方位の関係を調べて おくことは重要である.なぜなら、この情報を基に3次元 再構成画像における結晶方位を決定することになるからであ る.

図 5(a)の回折条件で2°の試料傾斜ごとに撮影した STEM 明視野像の一部を図 5(b)に示す.各像の右下から左上に向 かって試料が厚くなっているが,等厚干渉縞は観察されず, 転位線がどの角度でも明瞭に観察されている.試料傾斜角度



 図5 オーステナイト系ステンレス鋼のSTEMトモグ ラフィー観察の例.(a) g(hkl)=200_{y-Fe}の2波励 起条件で撮影した連続傾斜電子回折図形の一部.
図中の数値は試料傾斜角度.(b)(a)の各回折条件 で撮影した転位の連続傾斜STEM明視野像の一 部.(c)(b)の連続傾斜像から再構成した3次元転 位像を,(a)や(b)と同様の方向から見たもの



図6 直交する[011]および[0Ī1]方向から見た図5(c) の3次元再構成像. {111}すべり面上の転位が直 線状に観察されている. 異なるすべり面間を移動 する転位も見られる(矢印).

によって転位線が湾曲したり直線状に見えたりするのは、転 位の多くがすべり面{111}上で活動していることによる.当 然ながら、こうした連続傾斜像の中から2枚を取り出せ ば、いわゆるステレオ観察が行えることになる.

これらの連続傾斜像から,逐次反復再構成法(SIRT: simultaneous iterative reconstruction technique)⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾で構成した転位の3次元画像が図5(c)である.転位線の位置は元のSTEM像(b)とよく対応しており,通常の観察では見ることができない試料傾斜角90°に相当する方向からも転位線を明瞭に観察できている.また,電子線トモグラフィーの利点の1つとして,試料のおおよその厚みがわかる.この場合,厚いところで300 nm 程度である.



図7 2 軸傾斜トモグラフィーによるオーステナイト系ステンレス鋼中の転位組織の3次元観察⁽¹⁷⁾. [100]軸傾斜の g=200 励起(a)および[010]軸傾斜のg=020 励起(b)の条件でそれぞれ連続傾斜像を撮影し,2組の連続傾斜 像データを用いて3次元画像を再構成像している(c).再構成された3次元領域に含まれる全ての転位が明瞭 に可視化されている.

図6は、[100]方向を共通回転軸にして、直交する[011] および[011]方向から図5(c)の3次元転位像を見たものであ る.このような種々の方向からの観察を行うことにより、各 転位がどのすべり面上にあるかを明確に決めることができ る.また、転位線が途中で異なる{111}すべり面に移ってい るもの(図中矢印)も認められる.この他、通常のTEM 暗視 野像観察と組み合わせれば、バーガースベクトルや刃状・ら せん転位の区別などを含めた詳細な3次元転位構造解析が 可能である⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

上記の1軸傾斜の観察では、励起した回折波gと直交す るバーガースベクトルの転位は見えない可能性がある. そこ で,同一視野で試料傾斜軸を変えて連続傾斜像観察を2度 行ことにより,図7に示すように,観察視野中の全ての転位 を3次元可視化できる(17).まず、なるべく無傾斜に近い状 態で晶帯軸入射となる視野をさがす.図7では、オーステ ナイト系ステンレス鋼での[001]入射条件を得ている.次 に、平行でない2つの試料傾斜軸を用いて、同一視野から2 組の連続傾斜像を取得する.ここでは、[100]方向を1つ目 の試料傾斜軸にとり(a),200回折波を試料傾斜軸上で2波 励起条件に合わせて連続傾斜 STEM 明視野像を撮影してい る. その後, 試料ステージ上で試料を90°回転して[010]方 向に試料傾斜軸を合わせ(b),020回折波を励起させながら 同一視野で連続傾斜像を撮影している.最後に,これら2 組の連続傾斜像を用いて再構成演算処理を行い、観察視野中 の全ての転位を3次元で可視化している(c). この2軸傾斜 トモグラフィー(dual-axis tomography)⁽¹⁶⁾では, 薄膜試料 を±90°まで傾斜できないことによる投影情報の欠落量が減 るために、試料厚み(z)方向の3次元再構成像のボケ⁽²⁾が改 善されている.

図7の3次元データ空間内での転位線の全長は0.14 mm,転位密度は4.0×10¹³m⁻²と算出された⁽¹⁷⁾.従来の2 次元画像から転位密度を算出するラインインターセプト法な どでは,試料膜厚や転位線の異方性が算出値に影響する場合 があるので注意が必要であるが,3次元データの場合にはそ のような不確定要素がない.また,3次元データでは試料内 部の転位密度分布も評価できる.例えば,図7に示したオ ーステナイト系ステンレス鋼では,{001}面を薄膜表面にも つ場合,試料表面近傍で最大20~30%の転位密度低下が起 こっていることが観察されている.薄膜化による構造緩和へ の懸念は,TEMによる微細構造解析において常に付きまと う問題であるが,電子線トモグラフィー観察により,こうし た問題も明らかになるものと期待される.

7. おわりに

本稿では、先端的電子顕微鏡法の1つである電子線トモ グラフィーを格子欠陥、特に、転位の3次元観察に応用し た研究成果を紹介した.英国で行われた世界初の転位の電子 顕微鏡観察は、今から約半世紀前にさかのぼる⁽¹⁸⁾.この成 功は、その後の転位論、ひいては金属学の発展に大いに貢献 した.現在でも、転位観察の主役は電子顕微鏡である.その 幅広い機能性や高い空間分解能を駆使した多彩な観察技術が 格子欠陥研究の進展を担っており⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、電子線トモグラフ ィーもその1つに位置づけられる.

電子線トモグラフィーによる格子欠陥の3次元観察技術 に関して,次のような展開が考えられる.

(i) 超高圧電子顕微鏡の利用:電子線トモグラフィーは X線トモグラフィーなどと比べて,薄膜試料であることに よる3次元情報量の少なさが難点である.汎用電子顕微鏡 の数倍の電子線透過能を有する超高圧電子顕微鏡は,1µm 程度の厚膜試料での観察を可能とするため,3次元情報量を 増やすには最適な選択肢であり,その有効性に筆者らも注目 している⁽²¹⁾.観察時間や電子線照射量を減らすなどして電 子線照射損傷を抑える対策を講じれば,有効な3次元格子 欠陥観察法になり得るものと期待される.

(ii) その場観察の可能性:転位のような線状欠陥であれば, 3次元空間上での位置を決めるのに少ない枚数の連続傾斜像 で済むことが想定される.実際に,適当な初期条件(例え ば,転位の像強度を1,その他を0)を与えれば,数枚の連 続傾斜像から3次元画像が再構成できるアルゴリズムも開 発されている⁽²²⁾⁽²³⁾.こうした3次元観察法の改良は画像デ ータ取得時間の短縮をもたらし,その場観察による格子欠陥 ダイナミクスの3次元観察も到達目標となり得る.

(iii) 大規模理論計算の援用:電子線トモグラフィーで得られる格子欠陥の3次元データを初期値として、コンピュー ター内で塑性変形の模擬実験を行うといったアイデアが浮か ぶ.不明な点の多い加工硬化のメカニズム解明などへの貢献 が期待される.

本稿で紹介した研究成果を諸所で紹介させていただく中 で,格子欠陥が関与する未解明な問題は少なくないことが認 識されつつある.電子線トモグラフィー技術を武器に,こう した問題に取り組まれている研究者・技術者と協力して,材 料科学の進展に貢献していきたい.

本研究を遂行するにあたり,桑野範之教授,友清芳二名誉 教授,板倉賢博士(九州大学),J.S.Barnard博士,J.H. Sharp 氏,P.A. Midgley 教授(ケンブリッジ大学)より,貴 重な助言ならびに協力を賜りました.また,本研究の一部は 九州大学ならびに日本学術振興会·文部科学省科学研究費 補助金の支援を受けました.ここに御礼申し上げます.

文 献

(1)伊野家浩司,金子賢治,堀田善治:まてりあ,45(2006), 598-604.

- $(\ 2\)\$ P. A. Midgley and M. Weyland: Ultramicrosc., $\mathbf{96}(2003), 413.$
- (3) K. Kimura, S. Hata, S. Matsumura and T. Horiuchi: J. Electron Microsc., 54(2005), 373.
- (4) M. Tanaka, K. Higashida, K. Kaneko, S. Hata and M. Mitsuhara: Scripta Mater., 59(2008), 901.
- (5) M. Tanaka, M. Honda, M. Mitsuhara, S. Hata, K. Kaneko and K. Higashida: Mater. Trans., 49(2008), 1953–1956.
- (6) S. Hata, K. Kimura, H. Gao, S. Matsumura, N. Doi, T. Moritani, J. S. Barnard, J. R. Tong, J. H. Sharp and P. A. Midgley: Adv. Mater., **20**(2008), 1905.
- (7) J. S. Barnard, J. Sharp, J. R. Tong and P. A. Midgley: Philos. Mag., 86(2006), 1901.
- (8)波多 聰,田中將己,東田賢二,宮崎裕也:まてりあ,46 (2007),785.
- (9) Mel-Build website: http://www.melbuild.com/
- (10) J. S. Barnard, J. Sharp, J. R. Tong and P. A. Midgley: Science, **313**(2006), 319.
- (11) J. S. Barnard, J. Sharp and P. A. Midgley: Microsc. Microanal., 13(2007), 150.
- (12) J. H. Sharp, J. S. Barnard, K. Kaneko, K. Higashida and P. A. Midgley: J. Phys. Conference Series, **126**(2008), 12013.
- (13) 波多 聰,光原昌寿,池田賢一,中島英治,土山聡宏,高木 節雄:金属,79(2009),38.
- (14)田中信夫:電子線ナノイメージング 高分解能 TEM と STEM による可視化, 内田老鶴圃, (2009), 136.
- (15) P. Gilbert: J. Theor. Biol., 36(1972), 105.
- (16) J. R. Tong, I. Arslan and P. A. Midgley: J. Struct. Biol., 153 (2006), 55.
- (17) 光原昌寿,波多聰,池田賢一,中島英治,田中將己,東田賢二:まてりあ,48(2009),610.
- (18) P. B. Hirsch, R. W. Horne and M. J. Whelan, Phil. Mag., 1 (1956), 677.
- (19) N. Shibata, M. F. Chisholm, A. Nakamura, S. J. Pennycook, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Science, **316**(2007), 82.
- (20) N. Kuwano, M. Itakura, Y. Nagatomo and S. Tachibana: J. Electron Microsc., in press.
- (21) 田中將己, 東田賢二, 金子賢治, 光原昌寿, 波多 聰: 顕微 鏡, **45**(2010), accepted.
- (22) S. Bals, K. J. Batenburg, J. Verbeeck, J. Sijbers and G. Van Tendeloo: Nano Lett., 7(2007), 3669.
- (23) J. R. Jinscheck, K. J. Batenburg, H. A. Calderon, R. Kilaas, V. Radmilovic and C. Kisielowski: Ultramicrosc., 108 (2008), 589.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★