

# 透過電子顕微鏡法の最新技術動向と 将来展望(電子分光)

武藤 俊 介\*

## 1. はじめに

透過電子顕微鏡(TEM)に付随する各種の分光技術は、収差補正技術によって原子サイズにまで絞った電子プローブを試料上で走査するデジタル技術(走査 TEM(STEM))の進展とともに、さらに原子レベル分解能での材料物性可視化ツールへと変貌しつつある。

本稿では上記のような現状を踏まえ、高エネルギー電子を利用した S/TEM-電子エネルギー損失分光法(EELS)によるナノ領域化学結合状態解析の基礎とともに、中でも最近進展著しい磁気角運動量測定に焦点を絞って現状と未来展望を概観する。

## 2. TEM-EELS 分析の現状

### (1) X 線吸収分光法との比較

EELS による分光を考察するに当たり、まず同じ固体内電子遷移を取り扱う X 線吸収分光法(XAFS)と比較しよう。次式で表される XAFS 吸収断面積<sup>(1)</sup>：

$$\sigma_{\text{XAFS}} = 2\pi\hbar\omega \sum_{i,f} |\psi_f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - E) \quad (1)$$

に対し、EELS では小角散乱近似( $q \ll 1$  または双極子近似： $q \cdot \mathbf{r} \ll 1$ )の範囲内で、非弾性散乱微分断面積<sup>(2)</sup>：

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

によってスペクトルプロファイルが表される。ここでは詳細には触れないが、二つの式の電子遷移確率を表す行列要素は同じ形をしていることに注目していただきたい。これは双極子遷移選択則を表し、始状態と終状態の波動関数の軌道角運

動量が $\pm 1$ だけ異なる遷移のみが許される。デルタ関数部分は特定のエネルギー準位のときのみ値を持つので、XAFS または EELS の内殻準位励起スペクトルは、選択則を満たす非占有軌道(伝導帯)状態密度(部分状態密度：PDOS)にほぼ対応し、励起元素の周囲の化学環境を敏感に反映した微細構造を示す。また XAFS における入射 X 線の偏光ベクトル  $\boldsymbol{\varepsilon}$  は EELS における運動量移送ベクトル  $\mathbf{q}$ (回折面上における透過波(逆格子点原点または入射波数ベクトル  $\mathbf{k}_i$ )から検出器位置(非弾性散乱電子の波数ベクトル  $\mathbf{k}_f$ )へと張られるベクトル<sup>(2)</sup>)と等価である。この対応関係から、XAFS における偏光を利用した各種電子状態測定(電子状態の異方性や後で述べる磁気角運動量測定)を S/TEM-EELS を利用してサブナノメートル領域で行うための実験配置を設定できる<sup>(3)</sup>。

### (2) STEM による原子コラム毎分析と動力的電子回折効果

本特集の次章で詳細に取り上げられると思われるが、収差補正技術の開発によって電子プローブサイズが 0.1 nm 以下にまで絞ることが可能になったため、原子コラム毎分析が可能となった。ただし原子コラム像を取得できる低次晶帯軸入射条件では動力学散乱に伴う電子波の広がり(デチャネリング)のために、ある程度以上(構成元素によるがおおよそ 20 nm 以上)の厚い試料から得られたスペクトルマップは、必ずしも各原子コラムの情報の直接投影となっていない<sup>(4)</sup>。EELS ではさらに損失エネルギーの大きさと検出器の張る取り込み立体角に依存する電子状態の「非局在効果」<sup>(5)</sup>によって原子レベル元素マップの解釈には注意が必要である。

電子波動関数がブロッホ波として試料中を伝播する様子は、回折条件(電子入射方向)によって目まぐるしく変化する。このような電子チャネリング現象を積極利用する定量分析法は Atom Location by Channelling-Enhanced Microanalysis(ALCHEMI)法<sup>(6)</sup>と呼ばれ、その後装置の自動化に伴っ

\* 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；教授(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

Current Technology Trends of Transmission Electron Microscopy and Their Future Perspective (Electron Spectroscopy); Shunsuke Muto(Advanced Measurement Technology Center, Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: scanning/transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, spectral imaging, multivariate analysis, dynamical electron inelastic scattering, chemical state analysis, electron magnetic circular dichroism, electron channeling

2016年3月24日受理[doi:10.2320/materia.56.249]

てさらに洗練化された High Angular Resolution Electron Channeled X-ray Spectroscopy (HARECX)法へと発展し<sup>(7)</sup>, エネルギー分散 X 線分析 (EDX) と組み合わせた置換型格子欠陥の原子サイト占有率の正確な導出に威力を発揮した<sup>(7)-(9)</sup>. この手法はさらに EELS 利用によるサイト選択的電子状態分析に拡張されている<sup>(10)-(12)</sup>. 原子コラム毎の元素/状態マッピング法に比べ, 収差補正機を必要とせず, 比較的厚い試料での定量分析に適している点で, 目的に応じてそれぞれ相補的に使い分けたい.

### 3. 混合動的構造因子とナノ領域磁性の測定

#### (1) 電子磁気円二色性による磁気角運動量測定の発展経緯

円偏光 X 線によって内殻電子遷移の磁気量子数に対する選択則が生じることを利用した磁気角運動量(軌道角運動量とスピン角運動量)測定は, 右回りと左回りの二つの円偏光による XAFS スペクトルの差をとることから X 線磁気円二色性 (XMCD) と呼ばれている<sup>(13)</sup>. 2.(1)節で述べたように, TEM-EELS では等価な測定を二つの運動量移送ベクトルをもつ非弾性散乱電子を位相干渉させることによって実現できる<sup>(14)(15)</sup>(これを電子磁気円二色性または電子磁気カイラル二色性 (EMCD) と呼ぶ). 収差補正 STEM プローブを利用した測定によって結晶粒界, 析出物界面などのサブナノ領域での磁性測定が期待される.

フォトンの左右旋回円偏光ベクトル演算子は, 大きさが等しく互いに  $\pi/2$  位相のずれた二つの直交する偏光ベクトルを基底とする一次結合  $\epsilon_x \pm i\epsilon_y$  で表現される. これと等価な状況を作り出すために, 図 1 に示すように結晶試料を入射電子に対して二波励起条件(一つのブラッグ反射が強く励起される条件)に設定し, 透過波とブラッグ反射スポットを直径とする円 (Thales 円) の上に EELS 検出器の入射絞りを置く. 運動学的近似では透過波に対してブラッグ回折波は位相が  $\pi/2$  ずれており, 各反射から Thales 円上の検出器へ向かう運動量移送ベクトルは直交するので,  $\mathbf{q}_x \pm i\mathbf{q}_y$  (複号は図 1 の  $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_1', \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_2'$  に対応する) という運動量移送ベクトルの

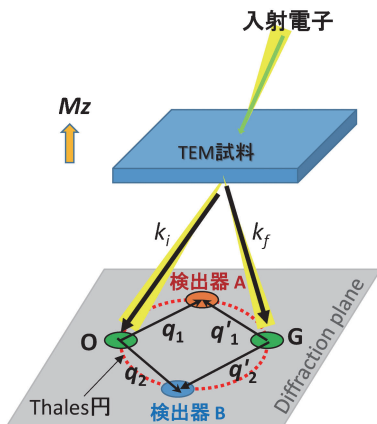


図 1 EMCD 測定のための実験配置模式図.  $M_z$  は試料の磁化方向を示す. 二つの検出器位置 A, B から得られたスペクトルの差を取る.

一次結合が実現し, まさしく XMCD と等価な状況となる<sup>(14)(15)</sup>. このように複数の  $\mathbf{q}$  がある場合, 式(2)の動的構造因子  $S(\mathbf{q}, E)$  は混合動的構造因子 (MDF)  $S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E)$  と呼ばれる<sup>(16)</sup>.  $\mathbf{q}$  が小さいときに双極子近似<sup>(16)</sup>が成り立つことを利用すると, 図 1 の配置での MDF は次式のように簡略化される<sup>(17)</sup>:

$$S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E) \propto \mathbf{q} \cdot \mathbf{q}' N(E) + i(\mathbf{q} \times \mathbf{q}')_z M_z(E) \quad (3)$$

ここで  $E$  は損失エネルギー,  $N(E)$  および  $M_z(E)$  はそれぞれ非磁性スペクトル(たとえば遷移金属の  $L_{2,3}$  ホワイトライン)および EMCD 信号である. ただし測定試料は TEM 内の対物レンズ磁場(光軸方向,  $z$  軸にとる)によって磁化飽和していると仮定している. 式(3)右辺第二項から図 1 のような実験配置が EMCD 信号を最大化することがわかるが, 式(2)においてスペクトル強度自体は  $q^{-4}$  に比例し, 検出器位置が逆格子点(ブラッグ反射位置)から離れるにしたがい急速に減衰する. このような実験配置を今では Intrinsic または Classical EMCD 測定法と呼ぶ.

図 2 に具体的なスペクトル例を示す. 二つの検出器位置から取得した鉄の  $L_{2,3}$  端吸収スペクトル(2p 内殻準位から 3d 非占有状態への遷移)には,  $L_3$  および  $L_2$  ピークの相対強度変化が生じている. この二つのスペクトルの差  $\Delta\sigma$  が EMCD 信号である<sup>(15)</sup>. この二色性スペクトル  $\Delta\sigma = \mu^+ - \mu^-$  に次のような総和則を適用して, 軌道角運動量とスピン角運動量を定量的に求めることができる<sup>(18)</sup>:

$$\int_{L_3} \Delta\sigma dE - 2 \int_{L_2} \Delta\sigma dE = K \left( \frac{2}{3} m_S + \frac{7}{3} \langle T_z \rangle \right) \quad (4)$$

$$\int_{L_3+L_2} \Delta\sigma dE = K \frac{1}{2} m_L \quad (5)$$

ここで  $m_L, m_S, \langle T_z \rangle$  はそれぞれ軌道角運動量, スピン角運動量および磁気双極子モーメントの期待値の磁化軸方向の成分を表し, 係数  $K$  は動学的電子回折を通じて試料厚さに依存する項である. 立方対称性を持つ結晶では  $\langle T_z \rangle$  は消失し, 式(4)と式(5)の比をとって複雑な動力学項を相殺した軌道角運動量とスピン角運動量の比  $m_L/m_S$  を実験スペクトルから定量的に求めることが通例である.

EMCD 測定の初めての原理検証実験以来<sup>(15)</sup>10年が経過す

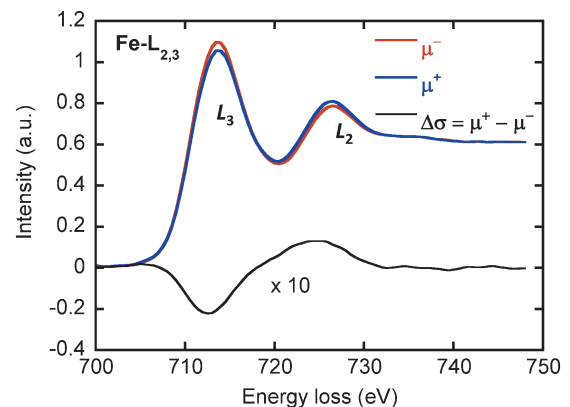


図 2 図 1 の二つの検出器位置で得られた BCC 鉄の実験スペクトル ( $\mu^+, \mu^-$ ), およびその差をとって得られた EMCD 信号  $\Delta\sigma$ <sup>(20)</sup>.

るが、その歴史はノイズに埋もれた小さい信号強度を検出するための戦いと言っても過言ではない。上記の EMCD 測定原理は運動学的近似に基づいたコヒーレントな電子位相干渉に拠っている。したがって実際の試料では動力学的電子回折効果によって EMCD 信号強度およびその回折面上の分布は複雑に変化する<sup>(17)</sup>。図 3 (a)に異なる試料厚さの BCC 鉄の 200 反射二波励起条件における EMCD 信号の回折面上の分布を示す<sup>(19)</sup>。また図 3 (b)には  $L_3$  吸収端位置でのピーク強度に対する EMCD 信号強度割合を試料厚さの関数として示す<sup>(20)</sup>。電子位相は動力学散乱(多重散乱)の影響を受けるため、磁気信号強度は試料厚さに対して振動的振る舞いを示す。実際に Classical EMCD 法で定量的な測定をするためには使用するブラッグ反射の消衰距離の半分以下の試料厚さが望ましい。

このような厳しい制限の下でナノメートル領域の定量測定のための理論・実験両面における様々な努力が続けられ、磁性多層膜<sup>(21)</sup>および磁性微粒子の測定<sup>(22)</sup>、エネルギーフィルター電子回折データからの信号抽出<sup>(19)(23)</sup>、高い加速電圧の利用による動力学回折効果の抑制(図 3 (b)参照)<sup>(24)</sup>などの結果が報告された。しかし XMCD 測定に比べ未だ一般に普及した技術といえるほどには定着していない。

## (2) EMCD 測定の新たな展開

最近の洗練された統計的情報抽出法の進展<sup>(19)</sup>により、

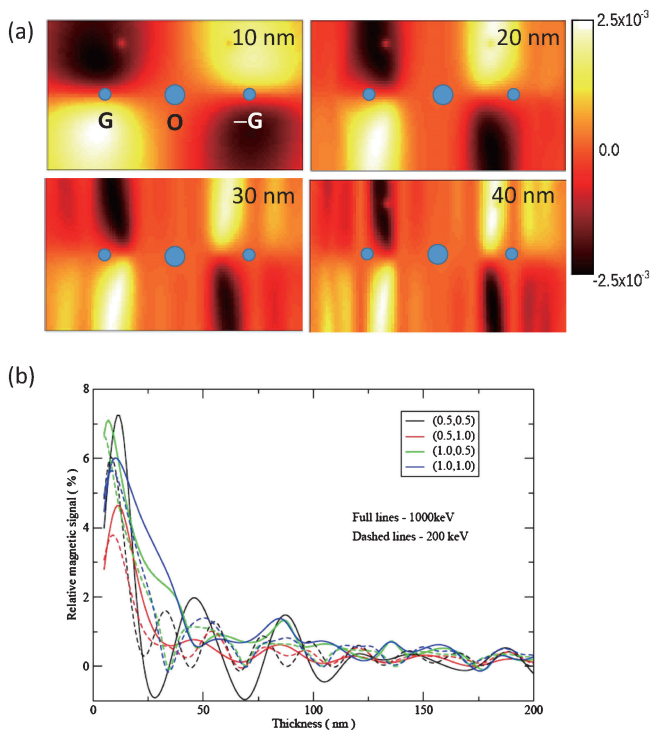


図 3 (a) BCC 鉄,  $G = 200$  の二波励起条件での回折面上の EMCD 信号強度の試料厚さ依存性。試料厚さは各図の右上隅に表示。 (b) 加速電圧 100 keV および 200 keV に対して理論計算された EMCD 信号強度の試料厚さに対する変化のプロット<sup>(20)</sup>。各ラインは逆空間上の異なる位置に置かれた検出器に対応する。ただし (1, 0) は逆空間上の (G, 0) 位置を表す。

EMCD 測定は新たな展開を迎えつつある。式 (3) に従って分布している回折面(逆空間)の任意の場所でのスペクトルは、式 (3) を非磁性信号強度(一般にはスペクトルの高エネルギー側バックグラウンド強度)で規格化することによって

$$S(\mathbf{q}, \mathbf{q}', E) \propto N(E) \pm f(\mathbf{q}, \mathbf{q}') M_z(E) \quad (6)$$

と単純化される。ただし  $f$  は回折面座標に依存する一価関数である。そこで Classical 法で回折条件および検出器位置を厳密に制御した一対のスペクトルから EMCD 信号を取り出す代わりに、回折面上の任意の位置で取得した多数のスペクトルの差スペクトルを積算して磁気信号の S/N 比を上げることが発案された<sup>(20)</sup>。

さらに EMCD の利点を最大化するためには高い空間分解能での磁気角運動量の定量的空間マッピングを実現させることが重要である。我々のグループでは磁気トンネル接合(MTJ)を模擬した MgO(100) 基板上 BCC 鉄エピタキシャル蒸着膜の断面試料のナノビーム STEM-EMCD 法による磁気角運動量空間マッピングを試みた<sup>(25)</sup>。図 4 にその測定配置の模式図を示す。詳細は刊行論文に譲るが<sup>(26)</sup>、1 nm 径の電子プローブを 2 nm 間隔で試料上を走査し、Robust Principal Component Analysis (RPCA)<sup>(27)</sup> と呼ばれる統計解析法によって二つの検出器位置で得た Fe- $L_{2,3}$  ホワイートラインデータのノイズ除去および信号抽出を行った。最終的に総和則式(4), (5)を適用して求めた  $m_L/m_S$  値の空間分布を図 5 に示す。ここで重要なのは Fe/MgO 界面付近で  $m_L/m_S$  値が有意に上昇していることである。密度汎関数理論(DFT)を拡張した Dynamical Mean Field Theory (DFT-DMFT)<sup>(28)</sup> に基づく Fe/MgO 界面での磁気角運動量のシミュレーションと比較すると、鉄原子と酸化物基板の界面での相互原子混合の無いシャープな界面のみが実験結果をうまく説明することが示された<sup>(25)</sup>。

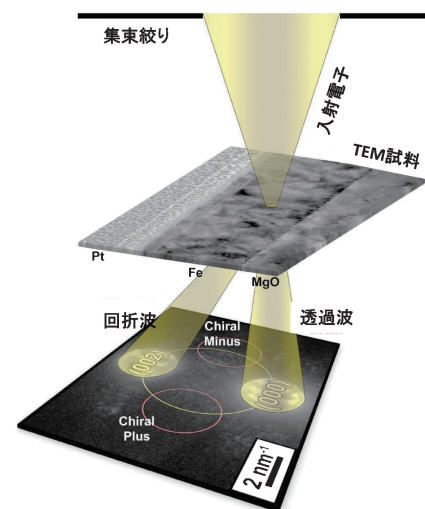


図 4 BCC-Fe/MgO 基板エピタキシャル多層膜の断面のナノビーム STEM-EELS スペクトラムイメージによる EMCD 測定の模式図。二つの EELS 検出器位置 (Chiral plus/minus) において同じ場所を二回走査することで  $\mu^+$  および  $\mu^-$  スペクトルのデータキューブが得られる。

### (3) 原子面分解能 EMCD 測定法の開発

Classical EMCD 測定法は，XMCD法の測定原理をTEM-EELS法に焼き直したものと捉えることができるが，現実の試料で図1に示したような回折条件，検出器位置などを正確に設定することは，平行電子照射および検出器取り込み角の制限を意味しており，空間分解能と信号強度に対してトレードオフの関係にある．しかしTEM/STEMの利点を生かしたサブナノメートル分解能EMCD測定のためには，小さく収束させた高輝度電子プローブを使うことが必須となる．

図6(a)のような三波対称励起収束電子回折条件を考える．ここでも詳細は省くが，収束電子による回折ディスクの重なり合いによる位相干渉を利用する．このときのEELS

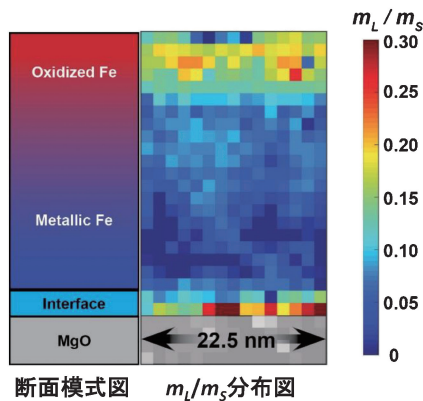


図5 試料断面模式図(左)，最終的に得られた軌道角運動量  $m_L$ /スピン角運動量  $m_S$  の比の空間分布図(中)および  $m_L/m_S$  値のカラースケール(右)．MgO 基板との界面付近の値上昇に注目されたい．

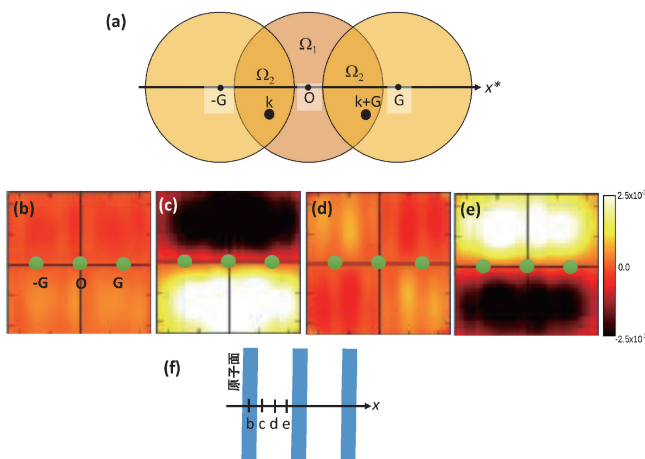


図6 (a)収束電子による  $\mathbf{G}$ ， $\mathbf{0}$ ， $-\mathbf{G}$  対称三波励起条件での回折ディスクの模式図．領域  $\Omega_2$  は透過波ディスクと回折波  $\mathbf{G}$  または  $-\mathbf{G}$  ディスクと透過波ディスクとの重なり部分，領域  $\Omega_1$  は透過波ディスクの重なりが無い部分．(b)-(e)ナノ電子プローブの原子面に対する相対位置に依存して変化する回折面上の理論 EMCD 信号強度分布．各図における実空間ナノプローブ位置は図(f)中の各座標位置と対応．

微分散乱断面積の磁気信号成分は MDFF を使って

$$\left. \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right|_{\text{magnetic}} = C^2 \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_1, \Omega_2} [2T_{\mathbf{G}} \text{Im}[S(\mathbf{q}, \mathbf{q} - \mathbf{G}, E)]] + \sum_{\mathbf{k} \in \Omega_2} C^2 [2\sin(\Delta\phi_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}) \times \text{Im}[S(\mathbf{q}, \mathbf{q} - \mathbf{G}, E)]] + (\text{higher order terms}) \quad (7)$$

と表すことができる<sup>(29)</sup>． $T_{\mathbf{G}}$  は回折波ディスク  $\mathbf{G}$  の透過係数， $\text{Im}[*]$  は  $*$  の虚数部を表す．右辺第一項は Classic EMCD に対応する．一方右辺第二項はディスクの重なり部分の任意の点における二波干渉(位相差  $\Delta\phi_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}$ )によって生じる磁気信号成分で，双極子近似のもとで

$$\sum_{\mathbf{k} \in \Omega_2} 2C^2 \sin(G\Delta x) \frac{GM_x q_y}{q^2(q^2 + G^2 - 2q_x G)} \quad (8)$$

と書き換えることができる．式(8)から，回折面において系統反射列  $\mathbf{G}-\mathbf{0}-\mathbf{G}$  の両側に符号の異なる強い磁気信号が広がり，その振幅は空間座標( $\Delta x$ )に伴う正弦関数の形で正負に振動することがわかる．BCC 鉄の  $\mathbf{G} = 110$  対称励起条件で収束角を最適化した場合について，図6(f)に示した各電子プローブの実空間位置に対する理論磁気信号強度の回折面上分布を(b)-(e)に示す．これらから図7(b)に枠線で示した位置に矩形の検出器絞りを挿入してサブナノ電子プローブを走査すると，STEM 像(図7(a))の一次元格子像に垂直な方向に正負の磁気信号を含むスペクトル( $\mu^+$ ， $\mu^-$ )が順次現れ，STEM 像のコントラスト極大位置から格子間隔の四分の一ずつ磁気信号強度が正弦波振動することが予測される(図7(c))．このことは実験によって検証され，原子面分解能 EMCD が定量的に測定可能であることを示した<sup>(29)</sup>．従来法では検出器位置を変えた二回の測定が必要であったが，この手法では微小領域の一回の電子走査によって正負の磁気信号

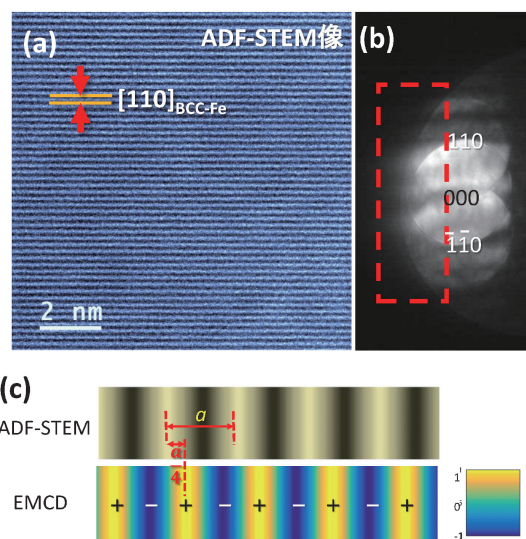


図7 (a)厚さ 20 nm の BCC 鉄試料において  $\mathbf{G} = 110$  の三波条件で得られた ADF-STEM 像．(b)電子回折図形．赤枠部分に EELS 検出器の矩形絞りを挿入する．(c)式(8)から予測される ADF-STEM 像プロファイルと EMCD 信号の実空間にける分布．

