

DPC STEM による局所電磁場の直接観察

柴田直哉*

1. 緒言

材料、デバイス内部の電磁場分布を可視化することは、その機能特性そのものを可視化することに近い。最先端の材料、デバイスはその内部に無数の微細構造、例えば界面、表面、点欠陥などを内包しているが、そのような局所構造がどのように局所場と関連するのかわかると直接観察することができれば、微細構造に伴う材料特性発現メカニズムを直接的且つ直観的に明らかにすることができるかもしれない。微分位相コントラスト法(Differential phase contrast: DPC)は、走査型透過電子顕微鏡法(Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM)の一手法であり、入射電子が材料中の電磁場から力を受けて偏向する現象を利用して、電磁場分布を高い空間分解能で直接可視化する手法である。この手法は、通常の環状暗視野(ADF)STEMや明視野(BF)STEMとの同時取得が可能であるため、局所構造と局所場との相関性をダイレクトに観察できる可能性を有している。DPC法の歴史は古く、提案されてから既に40年以上が経過しているが⁽¹⁾⁻⁽³⁾、最近までごく一部の研究者のみに利用される(主に中低倍の磁場観察)特殊な手法であった。ところが、近年のSTEM装置の超高分解能化、高機能化及びDPC法に対応できる検出器開発の急速な進展に伴い、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。筆者らのグループでは、これまで10年以上にわたってDPC観察に対応できる分割型STEM検出器の開発とそれを用いた材料局所場解析を中心に研究を進めてきた。本稿では、DPC法の現状と様々な材料観察に応用した例、更には今後の展望について議論する。

2. DPC STEM法の結像原理

STEM法は、磁界レンズによって細く絞り込んだ電子線

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、その強度をモニター上に表示する電子顕微鏡法である。そのため、その空間分解能は基本的に試料上の電子プローブサイズによって決定される。図1(a)に一般的なSTEM法を模式的に示す。STEM法では、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、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可能である。例えばADF法では、高角散乱された電子を選択的に円環状検出器で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⁽⁴⁾。一方、BF法では、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⁽⁵⁾。DPC法も同様に逆空間上に検出器を挿入して結像するが、DPC像を形成するためには、検出面を複数の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を用いる必要がある。ここでは、直感的な理解が可能な分割型検出器を用いた場合を例に、結像メカニズムを説明することにする。図1(b)にDPC法の模式図を示す。DPC法では、試料内部に存在する電磁場によってクーロン力もしくはローレンツ力を受けて偏向した透過電子を結像に用いる。図に示すように、まず4分割された検出セグメント上に明視野ディスクを配置するよう光軸を調整する。更に真空領域もしくは場が均一とみなせる試料領域で各4つのセグメントが同一信号量を検出するよう、明視野ディスク位置を微調整する。この時、 x 及び y 方向に配置された2つの対角検出セグメントは同一の信号を検出するため、その差分像(これがDPC像)にはコントラストが生じない。一方、もし試料上に電磁場が存在し電子線が力を受けて僅かに偏向する場合、検出面上では明視野ディスクが中心からシフトすることになり、2つの対角検出セグメントの強度にアンバランスが生じる。つまり、その差分像には電子線の x 及び y 方向の偏向角に対応するコントラストが発生することになる。このような x, y 方向への偏向角を試料上の各走査点において逐次検出・計算

* 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構; 教授(〒113-8656 東京都文京区弥生2-11-16)

Direct Imaging of Local Electromagnetic Fields by DPC STEM; Naoya Shibata (Institute of Engineering Innovation, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: DPC STEM, electromagnetic field, interface, domain, charge density

2019年5月15日受理[doi:10.2320/materia.58.433]

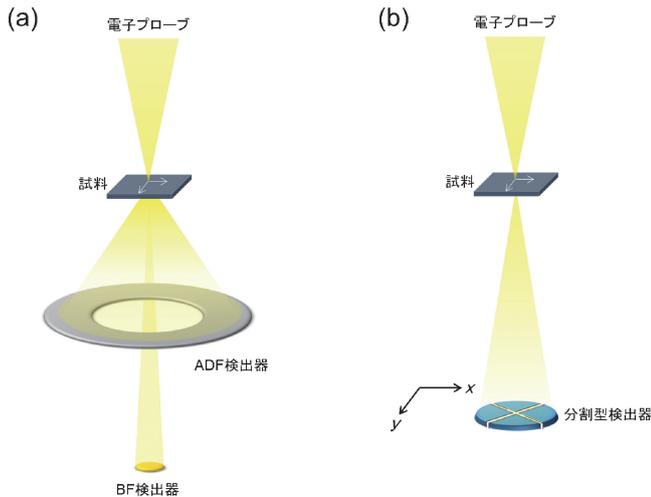


図1 (a) 一般的なSTEM法及び(b) DPC STEM法の検出系模式図。

し、2次元の電子線偏向マップを得ることで、試料上に存在する電磁場を可視化することができる(予め用いる電子線の加速電圧がわかっているため、電子線の偏向角と電磁場の強度は試料厚がわかればキャリブレーションできる)。これがDPC法の最もシンプルな説明である。このようなメカニズムで結像するため、通常のSTEMに用いられる円環一括検出型の検出器ではDPC像を得ることは難しく、検出面上を複数セグメントに分割した検出器が必須である。今回の説明は直感的にシンプルなものを心掛けたが、DPC像から局所場を精密に定量観察するためには、明視野ディスクのシフトだけではなく、明視野ディスク内部の強度変化も精緻に検出する必要がある。これは、用いる電子線プローブ径に対して局所場の空間変化が急峻な場合、明視野ディスク内部の強度変化が顕著になるためである。言い換えれば、先述のシンプルなDPC法の説明は、試料上の電子線プローブに対して電磁場分布が十分に均一な場合にのみ成り立つ説明である。実際には、上記2つの状況を纏めて、明視野ディスクの強度重心変化を検出することで、どのような場合であっても(但し試料が位相物体であるという近似が成り立つとすれば)電磁場を定量評価することができる⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾。明視野ディスクの強度重心変化を求めることは、電子線プローブが試料上の局所場によって受けた運動量変化の期待値を求めることに対応する。強度重心検出には2次元電子強度分布をより精密に計測する必要があるため、検出セグメント数が多ければ多いほどその正確性が増す。つまり、DPC像の定量性に関しては分割型検出器よりもピクセル型検出器が原理的に有利である。この辺りのDPC法の詳細な理論に関しては、既に詳しい解説があるので興味のある読者はそちらも参照して頂きたい⁽¹¹⁾。

3. DPC STEMによる局所電磁場観察

本節では、DPC STEMを用いた局所電磁場観察の例をい

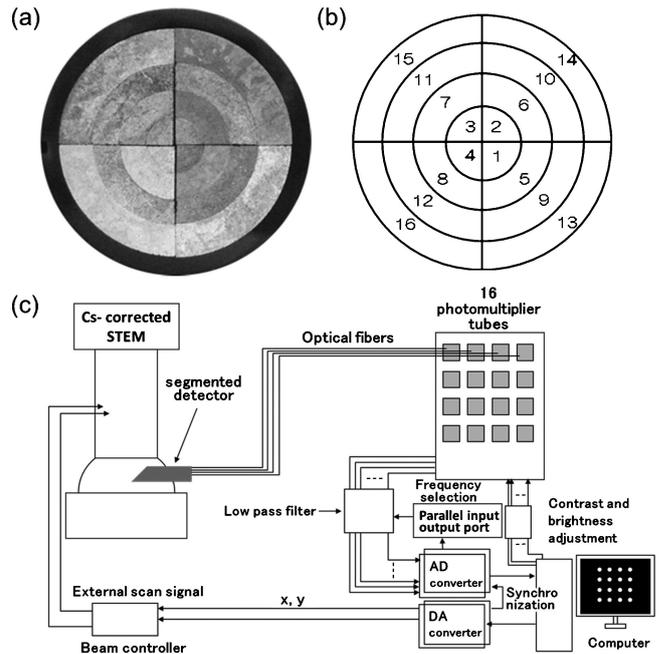


図2 分割型検出器の構造⁽¹²⁾。(a) 分割型検出器の断面写真。(b) 分割形状の模式図。(c) 本検出器システムの全体構成ダイアグラム。

くつか紹介する。これらのDPC観察には、本体として収差補正STEMを、検出器として筆者らが開発した16分割型検出器を用いている⁽¹²⁾。この分割型検出器の模式図及び実機の写真を図2に示す。この検出器は円形検出面を16個のセグメントに分割した構造を有しており、その一つ一つをファイバーによって光電子増倍管(PMT)と接続したシステムである。各検出セグメントに入射する電子はシンチレータにより一度光に変換され、ファイバーにより転送された後PMTにより検出される。PMT信号はA/D変換後、PC上で信号処理され、DPC像、電磁場ベクトル像、電磁場強度像などに逐次演算、表示される。PMT方式は信号検出・処理を高速に行うことが可能なため、スキャンしながらDPC像をそのままライブ観察することが可能である。この特徴は、光軸調整や収差補正、試料探索、その場観察などに極めて有利な特徴である。先述のように、分割型検出器を用いて明視野ディスクの強度重心を精密に検出することは困難であるが、近似的に強度重心を求める手法⁽⁷⁾や位相コントラスト伝達関数を用いた補正手法⁽¹³⁾により電磁場の定量性を大幅に向上できることが示されており、分割型検出器の様々な利点を活かしつつ電磁場定量観察を行うことが可能になりつつある。

まず、材料中の電場観察に応用した例として、半導体GaAs中に形成されたpn接合観察結果を紹介する⁽¹⁴⁾。一般的に半導体のpn接合は、単結晶領域にp型ドーパント(この場合、Znを濃度 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 添加)とn型ドーパント(この場合、Siを濃度 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)が微量ドーパされた領域の界面であり、構造的な界面ではなく電気的な界面である。このため、局所歪みに敏感な回折コントラストを利用する通常

の(S)TEM法では観察することが極めて難しい界面である。一方、**図3(a)**に模式的に示すように、この界面にはp型領域とn型領域のポテンシャル差に起因した局所電場が形成されている。よって、DPC法を用いれば局所電場変化としてpn接合界面を実空間観察できる可能性がある。そこで**図3(b)**のように、pn接合界面と分割型検出器の角度関係を調整して、A~Dの4つの検出セグメント及びADF検出器で同時にpn接合領域を観察した結果を**図4**に示す。ADF像ではpn接合界面近傍に明瞭なコントラストは確認できず、pn接合界面の観察は不可能であることがわかる。一方、分割型検出器では、pn接合界面に対して垂直方向に位置するA, Cの検出セグメント像では、p領域のn領域の境界部分に明瞭な線状コントラストが観察されている。更に、AとCではコントラストが逆転していることも大きな特徴である。本結果は、pn接合界面の電場が界面垂直方向に形成されていることを示しており、界面電場によって電子線がA→C方向に偏向された結果、Aではバックグラウンドに対して信

号強度が低くなり、Cでは高くなったためにコントラスト反転が起こったと解釈することができる。一方、B, Dの検出セグメントからの像にはほとんどコントラストがない。これはpn接合界面と平行方向の電場成分がほとんどないことを意味している。更に、AとC及びBとDの差分を取った2つのDPC像を示す。この像はC→A及びB→D方向成分の電場を可視化したものに対応する。この2つのDPC像から試料上各点における電場の2次元ベクトルを計算し、ベクトルカラー表示することも可能である(Vector map)。このような像を用いることにより、面内にどのような電場が実空間分布しているかを直感的に捉えることが可能になる。こちらに示した全ての像は、適切なソフトウェアを用いれば瞬時に同時観察が可能である(**図5**)。更にADF像と電場ベクトルマップを同時観察すれば、局所構造と局所場との相関性を可視化することが可能になる。実際にpn接合観察をライブ表示した動画は参考文献⁽¹⁴⁾で見ることができるので興味ある方はそちらも参照されたい。

次に、材料中の磁場観察に応用した例を紹介する。材料中に磁場が存在する場合、入射電子線はローレンツ力を受けて偏向する。この偏向方向及び偏向量をDPC法により画像化すれば、電場の場合と同様に実空間の磁場分布を直接可視化できる。一つ目の例は磁気スキルミオンの観察例である⁽¹⁵⁾。磁気スキルミオンは電子スピンの磁気モーメントが作る渦状の磁気構造体であり、条件によって格子状に2次元配列し規則構造を形成する。**図6**に示すように、DPC STEM法により三角格子状の磁気スキルミオンの配列構造

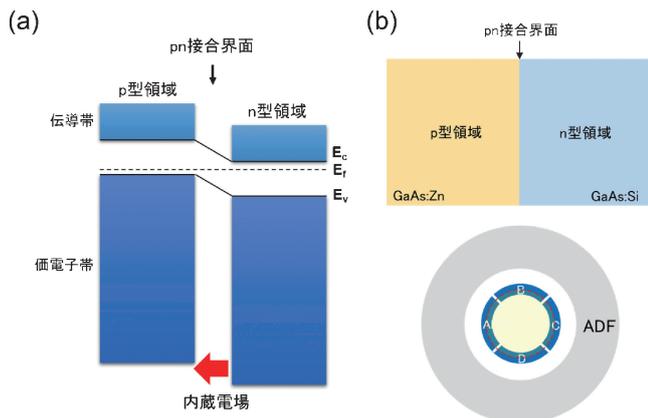


図3 (a) pn接合界面のバンド構造の模式図。(b) pn接合界面試料(GaAs)と検出器の相対方位関係。分割型検出器上の赤い点線は明視野ディスクのエッジを示す。

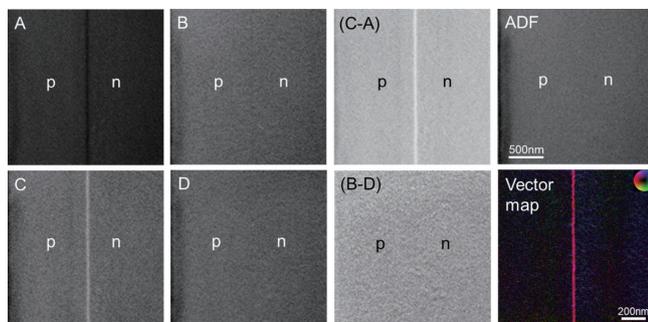


図4 **図3**で示した各検出器セグメント(A, B, C, D)から同時に得られたpn接合界面領域のSTEM像⁽¹⁴⁾。ADF像、(C-A)DPC像、(B-D)DPC像及びDPC像から再構成した二次元電場ベクトルカラーマップ(注:(C-A),(B-D)のDPCとは別条件での観察結果を用いて再構成)を示す。

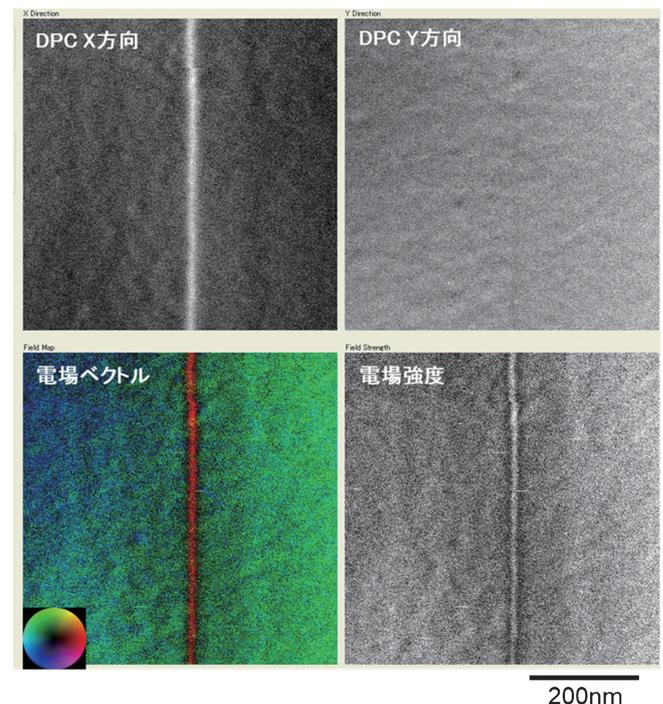


図5 自作のDPCソフトウェアのキャプチャー画像。DPCのx, y方向画像から電場ベクトル及び電場強度を計算し同時表示できる。

を明瞭に観察でき、更に各スキルミオン内部に渦巻く磁場までもが直接観察できている。また、**図7**に方位の異なる磁気スキルミオン格子が形成するドメイン境界のDPC STEM観察結果を示す⁽¹⁶⁾。図中の赤、黄丸で示したように、ドメイン境界直上のスキルミオンは伸長したり、収縮したり自在に形状を変えながらドメイン間の方位関係の違い(粒界研究で馴染みのある Σ 値で表せば $\Sigma 7$ の方位関係)に伴う自由体積変化を緩和しているようすが明らかとなった。このように磁気スキルミオンはトポロジーに保護された構造柔軟性、安定性を有しており、また微小電流密度で駆動することができるなど、次世代省エネ記録デバイスへの応用が期待されてい

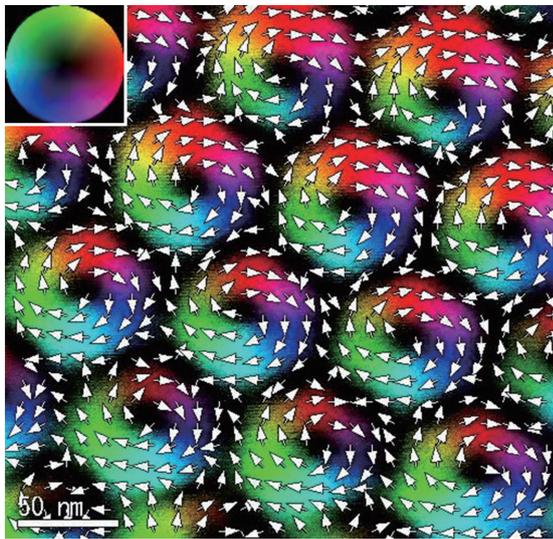


図6 磁気スキルミオン格子のDPC STEM観察結果⁽¹⁵⁾。像はDPC像から構築した磁場ベクトルカラーマップ。

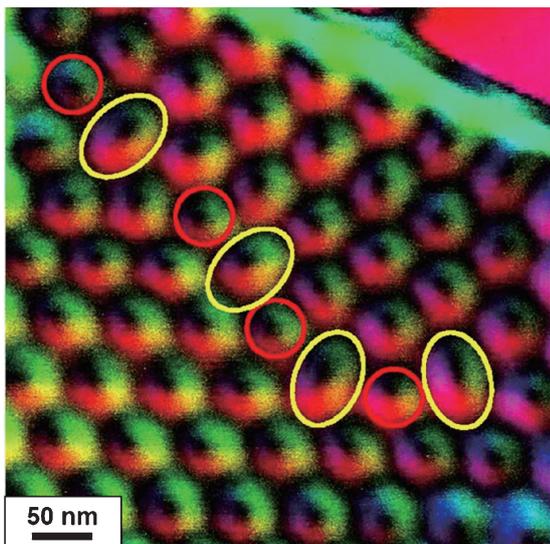


図7 磁気スキルミオンドメイン境界のDPC STEM観察結果⁽¹⁶⁾。像はDPC像から構築した磁場ベクトルカラーマップ。

る⁽¹⁷⁾。しかし、実際の材料中には界面や転位などの欠陥構造が不可避に存在しているため、材料微細組織によって磁気スキルミオンがどのような影響を受けるかを研究することは実用上極めて重要である。よって、DPC STEMによる欠陥構造/磁場構造の同時観察が有力な手段になると考えられる。ここではその一例として、構造的な界面である小角粒界上に形成した磁気スキルミオン格子を直接観察した結果を紹介する⁽¹⁸⁾。**図8**は同時観察した(a)ADF像及び(b)DPC像をそれぞれ示す。回折図形を用いた方位解析により、ADF像中の黄色の矢印に示すコントラストは $\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x \sim 0.05$)中に形成された小角粒界であることがわかった。本観察では、DPCに重畳する回折コントラストを軽減するため試料を意図的に傾けて(結果として界面が少し傾いた状態で)観察している。本研究では、垂直磁場を130 mT程度かけながら95 Kまで冷却してスキルミオンを形成し観察するという実験を繰り返し行ったが、基本的に小角粒界と磁気スキルミオンは共存し、大きな磁気スキルミオンの構造変化を伴わないことがわかった。つまり、小角粒界の磁気スキルミオンに対する影響は基本的には小さいと考えられる。しかし、**図8**の場合のように、構造的な小角粒界とドメイン境界が相互作用する様子も観察された。この場合、右と左の磁気スキルミオン格子は約30度の方位ずれを起こしており、その方位ずれに起因するドメイン境界が小角粒界直上に重なっている。この場合、あたかも右側の格子を形成する磁気スキルミオンの一部分と左側の格子を形成する磁気スキルミオンの一部分が小角粒界上で接合されたような特異な磁気スキルミオン構造を形成することがわかった、この結果は、磁気スキルミオン格子は結晶の方位とある程度相互作用をしており、小角粒界によって結晶方位が急峻に変化する際、磁気スキルミオン構造もそれに伴って急峻に変化したものと考えられる。しかし、詳細な像コントラスト解析から、この変形した磁気スキルミオンもスキルミオン数(磁気スキルミオンのスピンの向きを表す矢印が球面を覆う回数)は格子内の磁気スキルミオンと同様に1に保たれていることがわかった。つまり、この急峻に変形した磁気スキルミオンも一つの磁気スキルミオンが大きく変形した構造と解釈できる。本結果も磁気スキルミオンの構造柔軟性を示す結果であると考えられる。

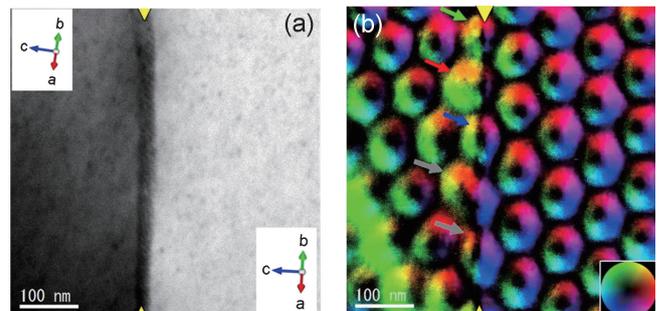


図8 小角粒界における磁気スキルミオン構造⁽¹⁸⁾。(a) ADF像及び(b) DPC像から構築した磁場ベクトルカラーマップ。

次に、マグネタイト (Fe_3O_4) 中に形成された双晶界面の DPC STEM 観察結果を図 9 に示す⁽¹⁹⁾。 Fe_3O_4 はフェリ磁性体であり、その内部には磁区が形成される。(a) に示すように、 Fe_3O_4 には晶癖面 {111} を有する双晶が形成される。この双晶界面は低倍観察ではどれも同じに見えるが、磁気構造に異なる影響を与えることがわかってきた。(b) に示す BF 像ではすべて同一の双晶界面に見えるが、同時取得した(c) の DPC 像では、A と C の双晶界面では磁区が連続した構造(強磁性的なカップリング)を有している。一方、B の双晶界面では磁区が反平行な構造(反強磁性的なカップリング)になることが明らかとなった。より詳細な原子レベルの界面構造解析の結果、A と C は同一の原子構造を有するが、B は異なる原子構造を有することが明らかとなった⁽¹⁹⁾。更に DFT

計算による理論解析を行った結果、界面における局所的な Fe-O-Fe の結合角度が B と A, C では大きく異なっており、この結合角の変化が界面における磁氣的相互作用の変化を引き起こしていることが示唆される。

このように、DPC による磁場観察は、磁性構造と局所欠陥との相互作用を本質的に理解する上で極めて有利であると考えられる。しかし、これらの磁場観察はすべて電子顕微鏡の対物レンズをオフにした条件での観察結果であり、その空間分解能は数 nm 程度に制限されている。これは、磁性構造や場合によっては試料そのものが、対物レンズの強磁場によって破壊されてしまう危険性を回避するためである。しかし、その代償として空間分解能を著しく損なっている。この問題は電子顕微鏡で磁性材料を観察する上での長年の難題であった。しかし、筆者らはこの長年の問題を根本的に解決すべく新型対物レンズの設計・開発に取り組み、試料を無磁場条件に保った状態での原子分解能観察を可能にする新たな電子顕微鏡の開発に成功した⁽²⁰⁾。この電子顕微鏡により、他の非磁性材料と同じように電磁鋼板 (Fe-3%Si) の原子構造観察が可能であることを実証している。このような新しい電子顕微鏡と DPC 法を高度に融合することができれば、超高分解能での磁気・磁区構造解析が可能になると期待できる。

4. DPC STEM 法の原子分解能化と今後の展望

筆者らが開発した分割型検出器は、原子分解能 STEM 観察に対応できる性能を有している。そこで、この検出器を用いて DPC STEM 法の原子分解能化に関する研究を世界に先駆けて行ってきた⁽²¹⁾。これまでの研究を総括すると、DPC STEM を原子分解能化すると、原子内部の電場を直接観察ができることがわかった。この原子内部の電場とは、原子核と電子雲との間に存在する微小空間の電場である。以下に原子分解能 DPC STEM による原子電場の観察例を示す。

原子と同等の大きさの電子プローブを用いて原子電場を定量観察する場合(すなわち観察する電場分布が用いるプローブ径と同程度の大きさの場合)、先述のように各プローブ位置における電子強度パターンの重心を高精度に計測しなければならない。このような重心検出には 2 次元電子強度パターンを精緻に検出できるピクセル型検出器が最適である。一方、分割型検出器は一般に分割数が少なく分割セグメントが粗いため、電子強度パターンの重心を精密に計測することは困難である。しかし最近では、分割型検出器を用いて強度重心を定量的に検出する手法⁽⁸⁾⁽¹³⁾が開発され、これらを用いることで分割型検出器でも定量的な重心検出が可能になった。本稿では、分割型検出器を用いた強度重心検出法を用いて、原子電場を定量観察した結果を紹介する⁽²²⁾。

図 10 に SrTiO_3 の原子分解能 DPC STEM 像を示す。(a) は ADF 像、(b) は DPC 像から得られた電場ベクトルカラーマップを示しており、(a) (b) は別の検出器を用いているものの同時取得した像である。(a) の像は原子位置を与える参

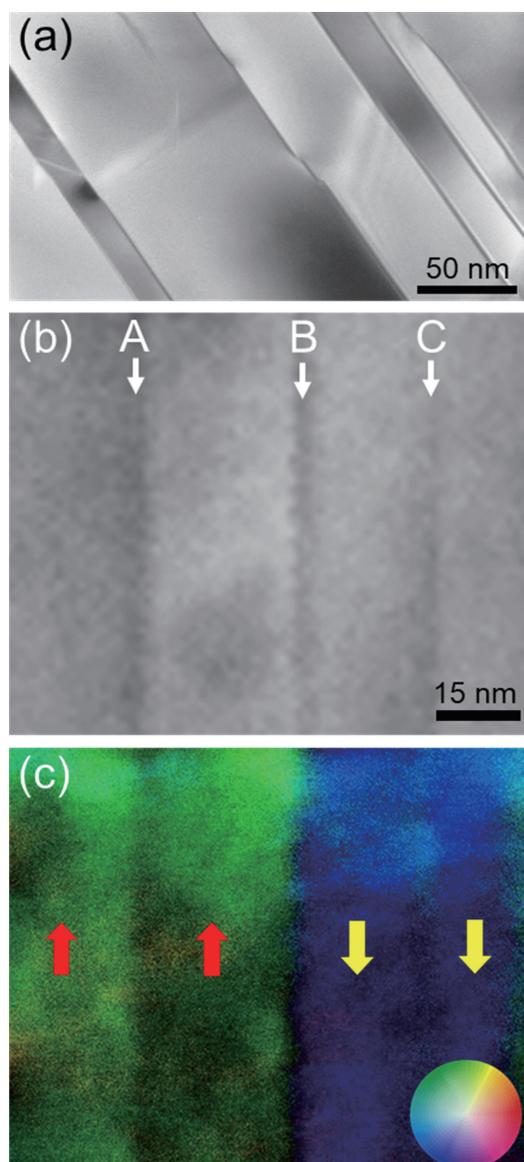


図 9 マグネタイト双晶界面の DPC STEM 観察結果⁽¹⁹⁾。(a) 双晶界面の BF TEM 像。(b) BF 及び(c) DPC 像から構築した磁場ベクトルカラーマップ。

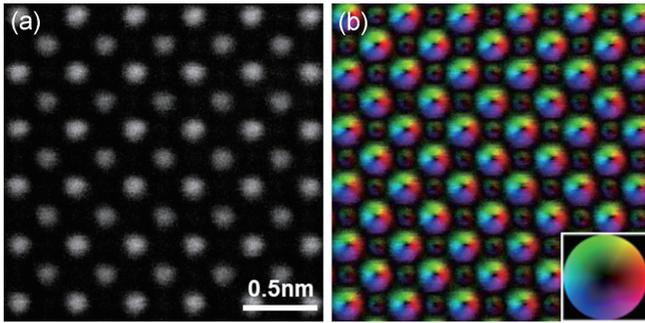


図10 SrTiO₃単結晶を[001]方向から観察した原子分解能 DPC STEM 像⁽²²⁾. (a) ADF 像. (b) DPC 像から構築した電場ベクトルカラーマップ.

照像と考えて頂きたい. (b)の像より, 原子電場は原子中心から放射状に湧出している. この観察結果は, 原子核の正電荷から電場が全方向に放射状に湧出する様子を直接観察していることに対応する. 原子中心で像コントラストが極小値を示すのは, 原子中心では入射電子の入射方向と原子電場の湧出方向とがちょうど平行/反平行となるため, 偏向しなくなることに起因する. 原子電場強度の定量評価の結果, この原子電場は原子のイオン性に敏感であることもわかった⁽²¹⁾⁽²²⁾. 原子同士は結合することで電荷移動を起こすと考えられるが, 原子電場像にはそのような電荷移動の情報さえも含まれていると考えられる. また, 原子分解能 DPC STEM は, 単原子内部の原子電場さえも観察可能な感度を有しており⁽²²⁾, 2次元材料などへの応用も始まっている⁽²³⁾.

原子内部の電場分布像をマックスウェル方程式に従って電荷密度分布に変換すれば, 原理的には原子内部あるいは原子間の電荷密度分布を実空間で直接観察できる可能性がある(電子は正負電荷両方に敏感であるので, ここではトータルの電荷密度が観察されることになる). この特徴は界面などの局所構造解析に極めて有力になると期待できる. そこで, GaN 単結晶を用いて原子分解能 DPC STEM による電荷密度分布直接観察を行った結果を図11に示す⁽²⁴⁾. (a)(b)はそれぞれ, 同時取得した ADF 像及び電場ベクトルカラーマップを示す. (c)は(b)を電荷密度マップに変換した像を示す. ADF では Ga 原子が明瞭に観察できているのに対して(N 原子は不明瞭である), 電場ベクトルマップでは Ga に加えて N 原子までもが電場として明瞭に観察できている. SrTiO₃の原子分解能 DPC STEM 像と同様に, 原子中心から電場が放射状に湧出している様子が観察できている. 一方, 電荷密度マップでは, 各原子カラム位置に正電荷が集中した像が得られている. これは原子核の有する正電荷に対応しており, Ga の方が N に比べて原子番号が大きい分より高い正電荷密度を示している. 更に, 弱いコントラストではあるが Ga 原子カラム中心の正電荷周囲に負の電荷密度を示すコントラストが観察された. 図12に図11(c)の点線に沿ったラインプロファイルを示す. 比較のために, 動力学的回折効果を考慮したマルチスライス計算の結果(DPC 計算を行い, その結果から電荷密度分布に変換したもの)と計算に用いたポテンシ

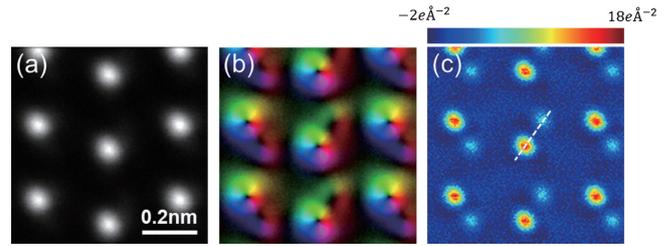


図11 GaN を[11-20]方向から観察した原子分解能 DPC STEM 像⁽²⁴⁾. (a) ADF 像. (b) DPC STEM から構築した電場ベクトルカラーマップ. (c) (b)を変換して得られた全電荷密度分布像.

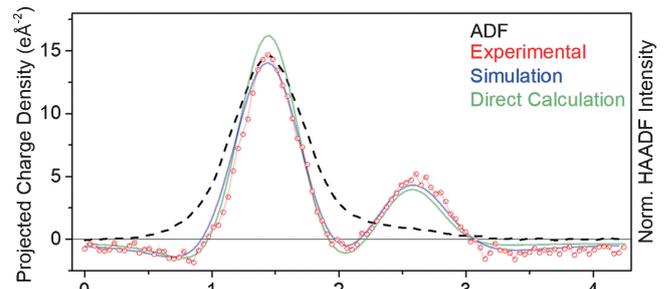


図12 図11の点線に沿ったラインプロファイルと計算結果の比較⁽²⁴⁾. 赤線が実験値, 青線が計算結果, 緑線がポテンシャルから全電荷密度分布像を直接算出した結果, をそれぞれプロットしている. 黒点線は同時取得した ADF 像のプロファイルを示す.

ルから直接電荷密度を算出した結果を合わせて示す. 実験プロファイルは, マルチスライス計算結果及びポテンシャルからの直接電荷密度プロファイルと定量的に良い一致を示している. 実験で観察された正電荷周囲の負電荷コントラストは, 理論計算によっても再現されている. 更に, モデル構造を用いたシミュレーションによって, この負電荷コントラストは動力学的回折効果による偽像ではないことが示されている⁽²⁴⁾. つまり, 本実験結果は原子核周囲の電子雲を直接可視化していることに対応すると考えられる. このように原子分解能 DPC STEM を用いて原子電場を定量的に求めることができれば, 原子内部の電荷密度分布, すなわち原子の内部構造を直接観察することが可能になる.

通常の環状検出器では, どんなに電子プローブ径を小さくしたとしても, 結像原理の制約により原子の存在しか結像できない. しかし, DPC STEM 法はその限界を超え, 原子の内部構造や原子間構造の直接観察に新たな道を開く手法になると考えられる.

5. 結 言

DPC 法は既存の STEM に分割型検出器もしくはピクセル型検出器を搭載するだけで利用できる手法であり, 従来の STEM では観察できなかった局所場の観察を可能にする手

