

TEM/STEM トモグラフィーによる最近の研究

波多 聰^{*1),**} 趙 一方^{***} 井原史朗^{****1)}
斉藤 光^{****2)} 光原昌寿^{*2)} 村山光宏^{****3),*****}

1. はじめに

電子線トモグラフィー (Electron Tomography: ET) は透過電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy: TEM) や走査透過電子顕微鏡法 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) による三次元観察手法の一つである。現在, ET の空間分解能は既に原子分解能に到達しており, ナノ粒子に限定されたものではあるが, 非晶質物質の原子分解能 ET 観察もいよいよ実現可能となってきている⁽¹⁾。一方で, ここ数年, その場観察と ET を融合したその場 ET 観察への取り組みが増加しつつある⁽²⁾。本稿では, その場 ET 観察について最近の研究を中心に紹介する。

2. その場 ET 観察の例

ET が材料系分野で最も成功している応用例はナノ材料である。これは, 透過型の電子顕微鏡画像における投影要件 (像の強度が試料厚み, 密度, 濃度など三次元可視化したい対象の単調関数となっていること) や, 非弾性散乱の影響で試料が厚くなると像がぼやけたり投影要件が破綻したりするといった物理的な制約から, 自然と導かれるものと考えられる。それでは, ET がその場観察と融合すると, ナノ材料研究にどのような展開が考えられるだろうか。例えば, ナノ粒

子の加熱や化学反応に伴う形態変化をその場 ET 観察により三次元可視化できれば, ナノ粒子が材料として機能している際の表面や内部のダイナミクスを三次元的に明らかにし, 機能発現との関係を定量的に理解することに繋がると期待できる。この方面で精力的な研究を展開しているグループとして, 原子分解能 ET を先導する米国 Miao ら⁽¹⁾⁽³⁾ やベルギー Bals ら⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾, 環境 TEM によるオペランド型その場 TEM ET をリードするフランス Epicier ら⁽⁷⁾⁽⁸⁾ (図 1) が挙げられる。

一方で, バルク材料を観察対象とした場合に最近応用例が増えているのが結晶中の転位である。もちろん X 線でも転位の三次元可視化は可能であるが⁽⁹⁾, 変形組織など, 転位密度が高い場合の転位線一本一本の可視化においては電子線の方が現時点では有利なようである。そのためか, 筆者らがその場 ET の手法開発に関する研究⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾を紹介した際には, 転位の各種ダイナミクスの三次元可視化に触れてほしいという要望が複数寄せられた。具体的には, 応力下での析出物・粒界と転位の相互作用や, 再結晶に伴う転位下部組織の変化を三次元動画像として可視化することへの期待が大きい。こうした期待が寄せられる背景として, これまで盛んに行われてきた結晶塑性挙動のその場観察や各種理論計算だけでは十分に解明できていない点や, 更なる知見がもたらされる可能性があるためではないかと推察している。

転位の動的挙動のその場 ET 観察としては, ステンレス鋼

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

** 超顕微解析研究センター; 教授

*** 九州大学大学院総合理工学府; 大学院生

**** 九州大学先端物質化学研究所; 1) 助教 2) 准教授 3) 教授

***** バージニア工科大学工学部材料工学科; 教授

Recent Studies on TEM/STEM Tomography; Satoshi Hata^{***}, Yifang Zhao^{***}, Shiro Ihara^{****}, Hikaru Saito^{****}, Masatoshi Mitsuhashi^{*}, Mitsuhiro Murayama^{****,*****} (*Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka. **The Ultramicroscopy Research Center, Kyushu University, Fukuoka. ***Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka. ****Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Fukuoka. *****Department of Materials Science and Engineering, Virginia Tech, Blacksburg, VA, USA)

Keywords: three-dimensional (3D), in-situ, electron tomography (ET), transmission electron microscopy (TEM), scanning transmission electron microscopy (STEM)

2021年11月12日受理 [doi:10.2320/materia.61.84]

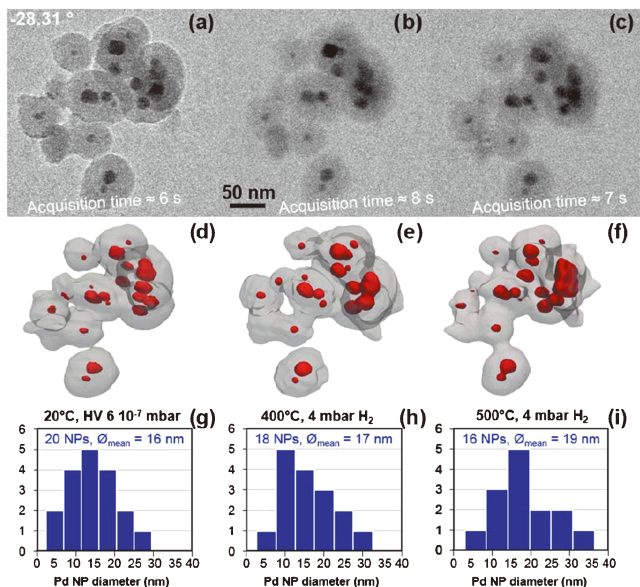


図1 SiO₂に包埋されたPdナノ粒子のその場ET観察⁽⁸⁾. (a)–(c) 20°Cで高真空中下(6×10⁻⁷ mbar), 400°Cで4 mbarの水素雰囲気中35分保持後, および500°Cで4 mbarの水素雰囲気中60分保持後にそれぞれ撮影した連続傾斜TEM明視野像における試料傾斜角度-28°での像のみを表示. (d)–(f) 各連続傾斜像データから再構成した三次元画像. (g)–(i) Pd粒子の形態を球とみなして(d)–(f)の三次元画像から求めたサイズ分布. 水素雰囲気下での熱処理に伴いPdナノ粒子の平均粒径が16 nm→17 nm→19 nmと増大している. (オンラインカラー)

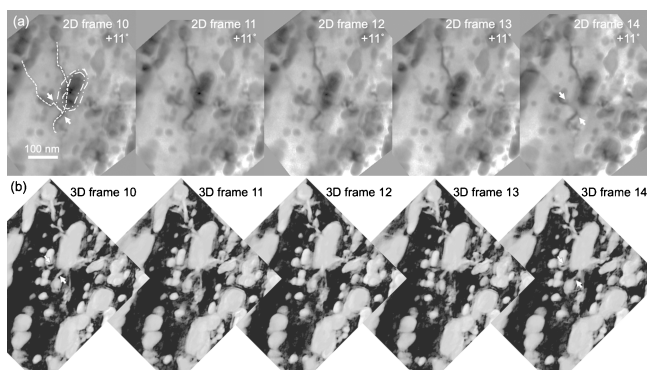


図2 伸線加工後に熱処理を施したパーライト鋼のその場変形ET観察⁽¹²⁾. 直径3 mmのディスク状試料に電解研磨を施した試料を使用. (a) 試料への引張応力負荷と連続傾斜TEM明視野像の撮影を繰り返し, 10~14番目の連続傾斜像データから試料傾斜角度11°のみを表示. 一点鎖線で囲んだ大小重なって見える球状化セメンタイト粒子に, 点線で示した転位がバイパス状に相互作用している様子が見えている. (b) 各連続傾斜像データからの三次元再構成結果. セメンタイト粒子に相互作用している転位領域(矢印)が応力負荷とともに広がっている.

における転位と粒界の相互作用をその場ET観察した米国Kacherら⁽¹³⁾, そこから数年遅れてパーライト鋼における球状化セメンタイト粒子と相互作用する転位の動きをその場ET観察した筆者らによるもの(図2)⁽¹¹⁾⁽¹²⁾が挙げられる. さらに, 転位一本一本の形態と性質の変化の過程にまで踏み

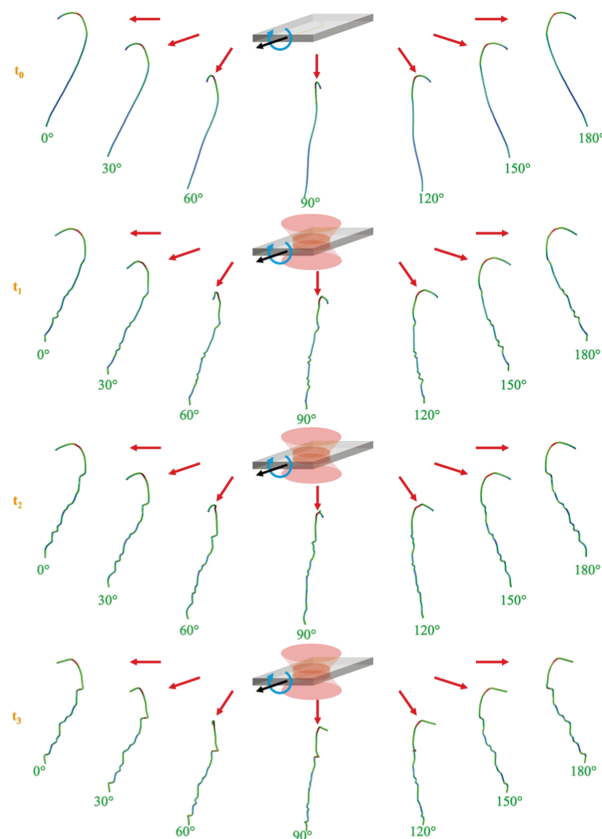


図3 MgOにおける転位の熱処理および電子線照射下でのその場ET観察⁽¹⁴⁾. 電子線加速電圧はいずれも200 kVであり, 図中の角度は観察方向を表す. t₀: 熱処理および電子線照射前の初期状態のSTEMトモグラフィー観察結果. t₁: 650°Cで15分間かけて3.0×10⁷ electron/nm²の電子線照射後. t₂: 650°Cで45分間かけて9.0×10⁷ electron/nm²の電子線照射後. t₃: 650°Cで105分間かけて21.1×10⁷ electron/nm²の電子線照射後. 転位の上昇運動と交差すべりにより転位の形態が直線的な形状から, らせん的な形状へと変化している. (オンラインカラー)

込んで三次元ダイナミクスの可視化と解析を行った報告がなされたのはごく最近である. フランスMussiらによるMgOの加熱および電子線照射に伴うらせん形状転位の発達過程のその場ET観察(図3)⁽¹⁴⁾が初期の成功例として挙げられる.

3. その場ET観察の課題と要素技術の進展

その場ET観察における課題は多いが, なかでも喫緊の課題は時間分解能の向上である. ET観察では試料を±60~75°まで傾斜しながら多数のTEM/STEM像(投影像)を収録する必要があり, それには通常, 数十分から数時間を要する. そのため, もともとETはその場観察から最も遠いところに位置づけられる観察手法であったと言える. その場ETという観察手法が現実味を帯びてきたのは, 連続傾斜像の収録時間を劇的に短縮できるという認識が共有されてきた2010年代の前半頃であり, それには次のような背景があった. まず, その場TEM観察に適用できる高速連続画像収録が可能カメラが商用化されたこと. 続いて, 直接倍率や空

間分解能の制限はあるものの、試料傾斜を途中で止めることなく連続的に傾斜角度を変えながら同一視野の連続撮影が行える程に試料ステージゴニオメーターの機械的動作が安定化してきたことが挙げられる。

現在の電子顕微鏡技術において ET 観察の時間分解能を制限しているのは試料ステージゴニオメーターの機械的動作である。例えば、Thermo Fisher Scientific 社の TEM/STEM (Titan G3 Cubed, 図 4) を例に挙げると、最速で毎秒約 28° の試料傾斜が可能であるが、 -70° から $+70^\circ$ まで連続傾斜するのに約 5 秒かかる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。これに対して、TEM 用カメラに関しては、例えば電子直接検出型のタイプだと毎秒 1000 フレーム程度の連続撮影が可能である⁽¹⁵⁾。これらのスペックから、例えば 1° 傾斜ごとに 1 フレーム、試料傾斜角度 -70° から $+70^\circ$ まで合計 141 フレームを連続撮影するとしても、仮にゴニオメーターの傾斜速度に制限がなければ撮像総時間は 0.141 秒程度と見積もられ、試料傾斜に要する時間に比べると十分に短い。したがって、その場 TEM ET の最高時間分解能は試料ステージゴニオメーターの傾斜速度で決まり、5 秒程度と言える。実際、図 1 に示すその場 TEM ET 観察での撮像時間は、三次元画像 1 フレームあたり 6~8 秒となっている。つまり、6~8 秒間に試料に変化がないことを仮定して三次元画像 1 フレームを再構成していることになる。最近報告が増えている転位のステレオ観察による三次元可視化の場合⁽¹⁶⁾でも、十分な空間分解能を得るには 10° 程度の視差角、すなわち試料傾斜が必要となる。この場合も試料ステージゴニオメーターの傾斜動作が律速となり、ステレオペア画像 1 組の撮影に最短でも 0.5 秒程度の試料傾斜時間

を要することになる。このように、その場 ET 観察の材料応用を考える場合、時間分解能の把握は重要である。現状では、試料を加熱する過程のその場 ET 観察の多くは、連続傾斜像の撮影は試料温度を室温に戻して行っている⁽²⁾⁻⁽⁵⁾(ただし、図 1 は例外で、試料温度を高温で維持したまま撮影している)。同様に、図 2 の塑性変形その場 ET 観察では連続傾斜像撮影時は試料にかかる応力を一定にしている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。すなわち、加熱しながら、あるいは応力を変化させながらの

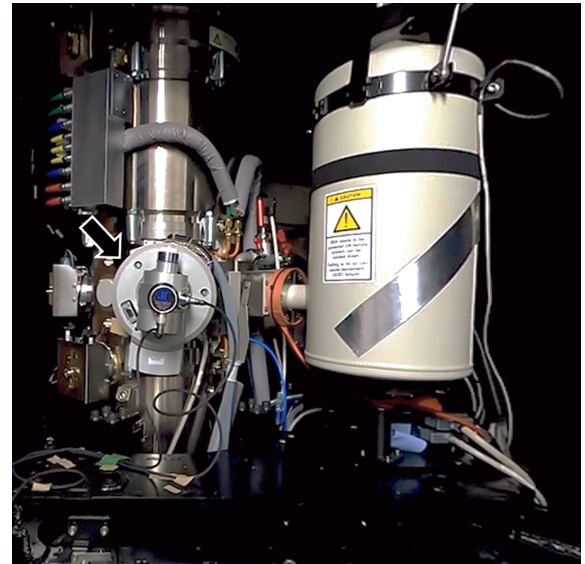


図 4 毎秒 28° の連続試料傾斜が可能な TEM/STEM (Titan G3 Cubed) の試料ステージゴニオメーター(図中矢印)。(オンラインカラー)

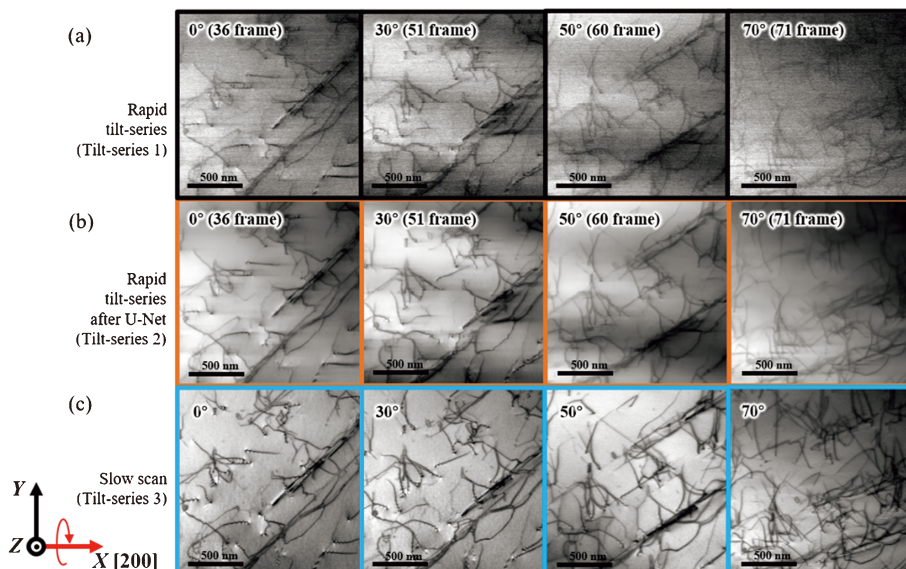


図 5 異なる条件で撮影したオーステナイト鋼の転位の STEM 明視野連続傾斜像の比較⁽¹⁹⁾。撮影時の加速電圧はいずれも 300 kV であり、像中の角度値は試料傾斜角度を表す。(a) 試料を毎秒 28° の速さで連続傾斜しながら、 512×512 ピクセルの STEM 像を撮像速度 70 ミリ秒/フレーム (= 114 ナノ秒/pixel)。画像スキャンに 30 ミリ秒/フレーム、画像保存に 40 ミリ秒/フレームかかり、合計 70 ミリ秒/フレームで連続撮影。連続傾斜像の総収録時間は約 5 秒。水平方向に沿った直線状の撮像コントラストが顕著。(b) (a) と同じスキャン条件で撮影した類似の転位 STEM 画像 8750 枚を、深層学習型アルゴリズム U-Net に学習させ、その結果得られたノイズフィルターを (a) の連続傾斜像に適用したもの。線状の撮像コントラストが取り除かれ、像コントラストが向上している。(c) (a) と同一の視野において、試料傾斜 (2°) と撮像 (撮像速度 1.6 秒/フレーム) を交互に繰り返す通常の収録方法で得た STEM 明視野連続傾斜像。連続傾斜像の総収録時間は約 30 分。(オンラインカラー)

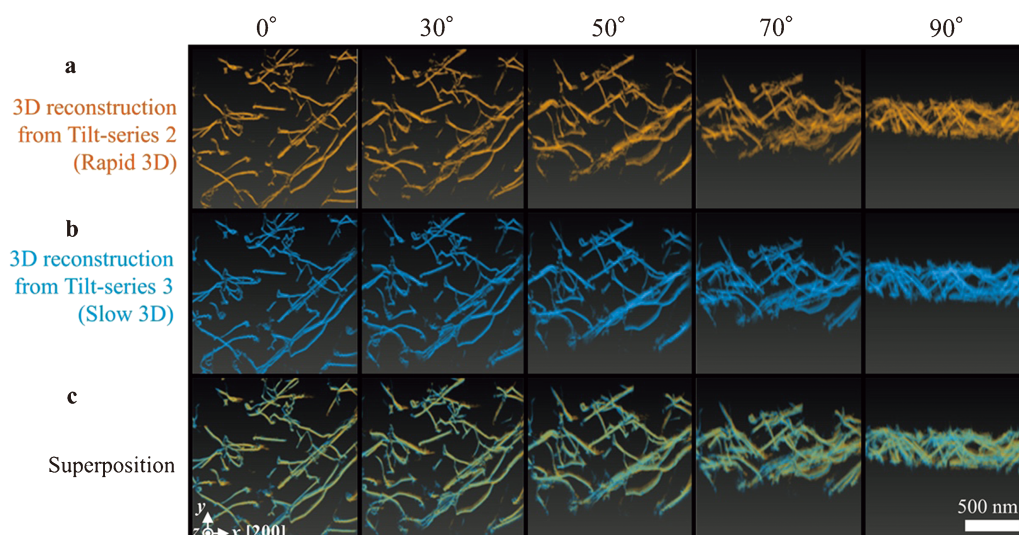


図6 図5に示したSTEM連続傾斜像からの三次元再構成結果の比較⁽¹⁹⁾。(a)図5(b)の高速スキャンSTEM連続傾斜像からの再構成結果。(b)図5(c)の通常条件で収録した低速スキャンSTEM連続傾斜像からの再構成結果。(c)(a)と(b)を重ねて表示したもの。三次元再構成された転位の三次元像コントラストは両者でほぼ一致している。(オンラインカラー)

その場ET観察を行った報告は少なく、今後の課題と言える⁽¹⁷⁾。

当初、電子プローブを二次元走査して画像を取得するSTEMは高速画像収録という点ではTEMに比べて不利と考えられてきたが、その認識を修正するほどの技術革新が最近報告されてきている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。東大の石川らは、独自の装置開発によりSTEM撮像速度の高速化を図っている⁽¹⁸⁾。九大の斉藤らは、電子プローブの高速スキャン時に顕著となるSTEM像中のノイズや擬像の成分を、機械学習の技術を活用して効果的に取り除くことに成功するとともに(図5)、TEM ETと同レベルの5秒で、通常観察と同レベルの像コントラストを有するSTEM連続傾斜像を収録可能であることを示している(図6)⁽¹⁹⁾。

TEMだと色収差でぼやけてしまうような厚い試料でもSTEMだとぼやけることなく観察できる⁽¹¹⁾。高角度環状暗視野(High-Angle Annular Dark-Field: HAADF)法を使えば回折コントラストの影響を避けて質量厚みコントラストの連続傾斜像が得られる⁽²⁰⁾⁽²¹⁾など、ETの観察モードとしてSTEMはTEMより優れる点が多く、特に材料系試料においてSTEMモードが使えることはETの適用範囲拡大に直結する。STEM高速撮影技術の進歩により、その場ET研究は確実に加速するものと思われる。

このように、最近の技術革新によってTEMやSTEMのET観察に必要な連続傾斜画像データが5秒程度で得られるようになった。またこれに関連して、STEM連続傾斜像を収録した直後にリアルタイムで三次元再構成画像が出力される技術も開発されてきている⁽⁵⁾。こうした技術革新は、今後のTEM/STEM観察のスタイルにパラダイムシフトをもたらすことにならないだろうか。通常の観察に比べて時間がかかる、作業工程が多くて面倒、といった理由で敬遠されてきたETに対する認識が見直されることを期待したい。

4. おわりに

本稿では、TEM/STEMトモグラフィー(ET)のトピックとして、その場観察とET観察を融合したその場ET観察に関する最近の研究を紹介した。電子プローブを用いるETに限らず、コンピュータ断層撮影法(Computed Tomography: CT)とその場観察の融合、すなわちその場CTは三次元イメージング技術における共通課題と認識される。医療系では既に心臓の動きが三次元動画で可視化されている⁽²²⁾他、その場X線CTの材料応用も進んでいる⁽²³⁾。像コントラスト形成メカニズムの違いなどから、異種プローブ間での直接の技術移転は容易ではないかもしれないが、各種プローブを横断するその場CT技術の進歩や横断的活用を経て、その場ETも着実に進歩するものと予想される。

本稿で紹介した研究において、以下の皆様にご協力いただきました。ここに御礼申し上げます。鯉池卓、仲間陸人(九州大学)、株式会社マックスネット、株式会社システムインフロンティア、株式会社メルビル。また、本稿で紹介した研究は次の研究助成を受けて行われました：文部科学省およびJSPS科学研究費補助金(JP18H05479, JP19H02029, JP20H02426, JP20H02479, JP20K21093), JST-CREST(JPMJCR18J4, JPMJCR1994), JST先端計測分析技術・機器開発プログラム、池谷科学技術振興財団。

文献

- (1) Y. Yang, J. Zhou, F. Zhu, Y. Yuan, D. J. Chang, D. S. Kim, M. Pham, A. Rana, X. Tian, Y. Yao, S. J. Osher, A. K. Schmid, L. Hu, P. Ercius and J. Miao: *Nat.*, **592**(2021), 60–64.

- (2) S. R. Spurgeon, C. Ophus, L. Jones, A. Petford-Long, S. V. Kalinin, M. J. Olszta, R. E. Dunin-Borkowski, N. Salmon, K. Hattar, W.-C. D. Yang, R. Sharma, Y. Du, A. Chiaramonti, H. Zheng, E. C. Buck, L. Kovarik, R. L. Penn, D. Li, X. Zhang, M. Murayama and M. L. Taheri: *Nat. Mater.*, **20**(2021), 274-279.
- (3) J. Zhou, Y. Yang, Y. Yang, D. S. Kim, A. Yuan, X. Tian, C. Ophus, F. Sun, A. K. Schmid, M. Nathanson, H. Heinz, Q. An, H. Zeng, P. Ercius and J. Miao: *Nat.*, **570**(2019), 500-503.
- (4) H. Vanrompay, E. Bladt, W. Albrecht, A. B ch , M. Zakhosheva, A. S nchez-Iglesias, L.M. Liz-Marz n and S. Bals: *Nanoscale*, **10**(2018), 22792-22801.
- (5) A. Skorikov, W. Albrecht, E. Bladt, X. Xie, J. E. S. van der Hoevem, A. van Blaaderen, S. Van Aert and S. Bals: *ACS Nano*, **13**(2019), 13421-13429.
- (6) H. Vanrompay, J.-W. Buurlage, D. M. Pelt, V. Kumar, X. Zhuo, L. M. Liz-Marz n, S. Bals and K. J. Batenburg: *Part. Part. Syst. Char.*, **37**(2020), 2000073.
- (7) L. Roiban, S. Li, M. Aouine, A. Tuel, D. Farrusseng and T. Epicier: *J. Microsc.*, **269**(2018), 117-126.
- (8) S. Koneti, L. Roiban, F. Dalmas, C. Langlois, A.-S. Gay, A. Cabi c, T. Grenier, H. Banjak, V. Maxim and T. Epicier: *Mater. Charact.*, **151**(2019), 480-495.
- (9) H. Simons, A. C. Jakobsen, S. R. Ahl, C. Detlefs and H. F. Poulsen: *MRS Bulletin*, **41**(2016), 454-459.
- (10) S. Hata, S. Miyazaki, T. Gondo, K. Kawamoto, N. Horii, K. Sato, H. Furukawa, H. Kudo, H. Miyazaki and M. Murayama: *Microsc.*, **66**(2017), 143-153.
- (11) S. Hata, H. Furukawa, T. Gondo, D. Hirakami, N. Horii, K. Ikeda, K. Kawamoto, K. Kimura, S. Matsumura, M. Mitsuhara, H. Miyazaki, S. Miyazaki, M. Murayama, H. Nakashima, H. Saito, M. Sakamoto and S. Yamasaki: *Microsc.*, **69**(2020), 141-155.
- (12) S. Hata, T. Honda, H. Saito, M. Mitsuhara, T. C. Petersen and M. Murayama: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **24**(2020), 100850.
- (13) J. Kacher and I. M. Robertson: *Acta Mater.*, **60**(2012), 6657-6672.
- (14) A. Mussi, P. Carrez, K. Gouriet, B. Hue and P. Cordier: *Comptes Rendus. Physique*, **22**(S3) (2021), 1-15 (doi: 10.5802/crphys.80).
- (15) V. Migunov, H. Ryll, X. Zhuge, M. Simson, L. Str der, K. J. Batenburg, L. Houben and R. E. Dunin-Borkowski: *Sci. Rep.*, **5**(2015), 14516.
- (16) L.A. J come, K. P thkow, O. Paetsch and H.-C. Hege: *Ultramicrosc.*, **195**(2018), 157-170.
- (17) W. Albrecht and S. Bals: *J. Phys. Chem C*, **124**(2020), 27276-27286.
- (18) R. Ishikawa, Y. Jimbo, M. Terao, M. Nishikawa, Y. Ueno, S. Morishita, M. Mukai, N. Shibata and Y. Ikuhara: *Microsc.*, **69**(2020), 240-247.
- (19) Y. Zhao, S. Koike, R. Nakama, S. Ihara, M. Mitsuhara, M. Murayama, S. Hata and H. Saito: *Sci. Rep.*, **11**(2021), 20720
- (20) M. Koguchi, H. Kakibayashi, R. Tsuneta, M. Yamaoka, T. Niino, N. Tanaka, K. Kase and M. Iwaki: *J. Electron Microsc.*, **50**(2001), 235-241.
- (21) M. Wayland, P. A. Midgley and J. M. Thomas: *Chem. Commun.*, **10**(2001), 907-908.
- (22) <https://www.youtube.com/watch?v=-bOFRHgCOV0>
- (23) W. Yashiro, W. Voegeli and H. Kudo: *Appl. Sci.*, **11**(2021), 8868.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

波多 聰

1994年 九州大学大学院総合理工学研究科修士課程修了

1994年 九州大学大学院総合理工学研究科助手

2007年 九州大学大学院総合理工学研究科准教授

2015年 現職

専門分野：電子顕微鏡，金属ナノ組織，規則-不規則変態

 透過型電子顕微鏡による構造材料や超伝導材料の微細構造解析に従事。最近は，電子線トモグラフィやナノ領域結晶方位マッピングの応用を中心に活動。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



波多 聰



趙 一方



井原史朗



斉藤 光



光原昌寿



村山光宏