

## 1. 研究背景

ナノ計測センター先端電子顕微鏡グループでは、電子顕微鏡の「高分解能化」(桜 SG)及び「高精度・高感度化(高識別化)」(並木 SG)を主要目的として、先端的構造解析手法の開発とその材料応用に取り組んでいる。本稿ではプロジェクト3年目の平成20年度に得られた成果の概要を紹介する。

「高分解能化」研究(桜 SG)においては、下記の3点に重点をおいて研究を進めてきた。

- (1) 共焦点走査透過型電顕(STEM)による三次元観察技術の開発
- (2) 球面収差補正レンズの最適化および電子ビームの単色化等の高分解能化技術の開発
- (3) 粒界に形成される特異な構造や照射誘起現象の原子レベルでの動的観察

前年度(平成19年度)までに(2)球面収差補正技術の走査透過型電子顕微鏡(STEM)への適用方法をほぼ完成させたのを受けて、平成20年度は(1)共焦点型の三次元STEMの開発に最大の重点をおいて研究を遂行した。更に前年度に引き続き高分解能TEM・STEM技術を駆使して、表面や粒界等の特異領域で発現・励起される様々な動的現象を高分解能で解明する等、先端材料への適用に関する研究を行った。これらを背景に、将来の高分解能3次元観察技術の開発とそのナノ材料や、生体材料への応用技術の開発が急速に進展した。

一方「高精度・高感度(高識別)化」研究(並木 SG)においては、下記の3点に重点を置いて研究を進めてきた。

- (1)STEM-EELSの高性能化と原子識別手法の開発
- (2)新しいEDX(マイクロカロリメータ)の開発と元素分析技術の向上
- (3)ローレンツTEM等によるナノ磁気構造の解明

前年(平成19年)度、我々はSTEM専用機にEELSを組み合わせて元素ごとにイメージングすることに成功(Nature誌に発表)平成20年度はこれを更に発展させることを試みた。更に文部科学省プロジェクト、「マイクロカロリメータ型EDX技術の開発」の最終年度として、約10eVの高エネルギー分解能の実現に挑みこれを成功させた(図1)。これらにより、先端物質の原子配列はもとより、元素分布、電子構造から磁気構造等をナノレベルで解析する技術を開発し、応用する展望が開けてきたといえる。

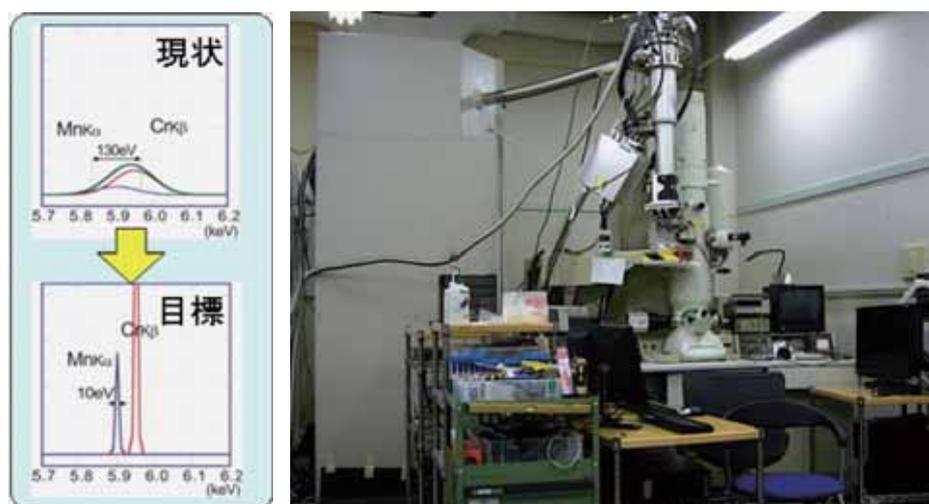


図1. 並木SGが開発した「マイクロカロリメータ型EDXを搭載した透過型電子顕微鏡」

## 2. 研究目的

本プロジェクト研究の基本的目的は、(1) 高分解能 3 次元観察手法と (2) 高識別能観察手法の 2 点を中心課題として、先端計測機器の開発とその材料への応用研究を推進することである。

### 2-1. 高分解能共焦点電子顕微鏡技術の開発と応用

透過型電子顕微鏡 (TEM) は、試料を透過した電子を用いて結像するため、基本的には投影像である。従って形状や構造、組成などを二次元的には原子レベルの分解能で解析可能であるが、三次元的な情報を得ることは困難である。しかしながら無機材料や生体材料の研究、細胞研究、デバイス研究などの分野においてその研究対象がナノメートルサイズになるにつれて、TEM/STEM の分解能レベルで三次元的な解析や立体形状観察が望まれるようになってきている。TEM/STEM におけるトモグラフィ技法は既に実用化されているが、高分解能観察は不可能である。光学顕微鏡の分野において確立され実用化されている共焦点顕微鏡法の技術が TEM/STEM において実現されれば、試料の断層像 (三次元像) の高分解能観察が可能となる。本研究では、高分解能 TEM/STEM 技術開発の一環として、共焦点電子顕微鏡法の要素技術開発を行う。

材料応用に関しては、結晶粒界・粒内等への微量添加物質の偏析や照射イオン種の偏析の動的な振る舞いを原子レベルで HRTEM 観察し、さらにその原子種を電子線エネルギー損失分光法 (EELS) や、元素マッピング法によって調べ、準安定構造の解明を行い、添加物質の母相材料の物理・化学性質に影響するメカニズム解明に寄与する。

### 2-2. 高精度・高感度電子顕微鏡技術の開発と応用

これまでに開発してきた、超高分解能超高压電子顕微鏡、電界放出型分析電子顕微鏡、ローレンツ電子顕微鏡、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) の像分解能、位置分解能、エネルギー分解能の向上を目指して、材料物性と密接に絡んだ、高識別能観察技術を開発する。具体的には、

- (a) 走査透過型電子顕微鏡 (電子分光型 STEM) の高性能化を図り、特に電子エネルギー損失分光 (EELS) を組み合わせた原子種や元素濃度比などのナノレベルでの定量解析手法を開発する。
- (b) ローレンツ電子顕微鏡法における、極低温下でのナノ磁気構造解析技術の開発
- (c) 分析電子顕微鏡における、EDX 分析の飛躍的な高エネルギー分解能化 (文科省プロジェクト) を実現し、開発された先端電子顕微鏡技術をベースとして、強相関系材料等の磁区構造観察、耐熱鋼および非鉄先端金属材料の元素・結晶構造解析等を始めとする、先端物質・材料への適用を図る。

## 3. 研究の計画

### 3-1. 高分解能電子顕微鏡技術の開発

#### (a) 三次元観察手法の高度化

前年度に引き続き、レーザー顕微鏡で既に実用化されている「共焦点」法を、電子顕微鏡観察に適用することを試みる。理想的な共焦点条件を維持したまま断層像取得を行うためには、光学の共焦点顕微鏡と同様のビーム走査による像取得ではなく、ステージ走査による像取得が有利となる。前年度まで、そのようなステージ走査による共焦点走査型透過電子顕微鏡 (共焦点 STEM) を実現するため、XYZ の 3 次元走査が可能な試料ホルダーとその制御系を試作し、動作確認、性能評価を行った。平成 20 年度は、これらの技術を更に実用的な手法へ発展させるべく、技術開発を行う。

#### (b) ナノ材料への電子顕微鏡の応用

高性能 TEM 及び STEM によるナノ構造の動的観察を行なう。特に照射による特異構造の生成や、偏析現象の原子レベル解析に重点を置いて研究を行う。具体的には、タングステン (W)- ナノウィスカーと Cu-Fe 合金に焦点を当て、電子やイオンによる、ナノ構造の生成過程に関する研究を行う。

電子線誘起蒸着法 (EBID) は位置選択的にナノ構造が作製できるため、注目されている。従来導電性基

板を利用し、その上に compact 構造が製作されていたが、絶縁体基板の利用によりナノウィスカー（或いはナノワイヤ）、nanodendrite、ナノ樹木状構造などの製作が成功している。

一方、Cu-Fe 合金は一種の分散強化合金として重要な材料である。この材料は鉄の析出により歪場を有するが、イオン照射によってどのような影響を受けるについては解明されていないことが多い。そこで本研究では Xe イオンによる照射効果について検討を行う。

### 3-2. 高精度・高感度 TEM 技術の開発

#### (a) 高分解能 STEM による元素識別技術の開発

前年度に引き続き強相関電子系や、超鉄鋼材料に代表される金属・合金系への応用を念頭に、STEM の高精度化を目指す。特に装置関連基盤技術として、電子エネルギー損失分光 (EELS) を組み合わせた、「原子識別」の要素技術を開発する。

#### (b) ローレンツ電顕観察法の高度化と磁性材料への応用

フレネル法とフォーコー法にて極低温での磁区観察手法を実現すると共に、磁場印加機構の整備を図る。またこれを、多様な磁性材料、特にマンガン系酸化物の観察に応用する。

#### (c) 新しい EDX 分析手法の開発

TES(Transition Edge Sensor) 法に基づく、新しい EDX 技術を開発し、エネルギー分解能の飛躍的向上を図る(文科省プロジェクト)。本年度は 20 eV より良いエネルギー分解能の実現を目指す。

## 4. 平成 20 年度の成果

### 4-1. 高分解能電子顕微鏡技術の開発

#### (a) 共焦点型 STEM の開発

共焦点型 STEM による 3 次元観察手法の開発研究を進めている。昨年度は、我々が開発した共焦点 STEM 用ステージ 3D 走査システムによる応用研究や将来の実用化にむけての実験・評価・検討を行ってきたが、今年度は 3 次元断層像観察取得が可能な技術として円環暗視野 (ADF) 共焦点 STEM を考案し、実現のために ADF 絞りの製作と共焦点光学系への導入・実験を行った。また深さ分解能向上の検討や像コントラスト原理解釈のための動力学計算を考慮したシミュレーション、3 次元観察のための応用データ取得に関する研究を進めた。また結晶性試料に対する高分解能観察を行うため、方位合わせが可能な 2 軸傾斜走査試料ステージの開発を行った。図 2 は Z 位置が 100nm 異なる 2 枚の ADF 共焦点 STEM 像であり(試料は Co ナノ粒子を分散した炭素重合体)、明るく見える場所が Z 位置によって異なることがわかる。こうして ADF モードの共焦点 STEM により断層像観察が可能であることが示された。図 3 は、2 軸傾斜試料走査ステージホルダーの概略図および Si < 110 > 試料に対して試料走査 BF-STEM によって観察した結果であり、方位合わせ、格子像観察が問題なく行えることが確認できた [1,2]。

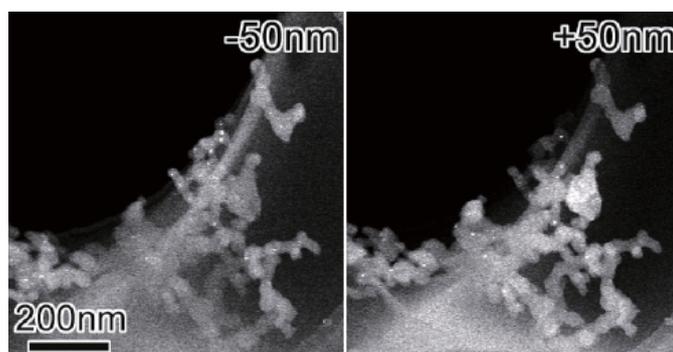


図 2. Z 位置が 100 nm 異なる円環暗視野共焦点 STEM 像

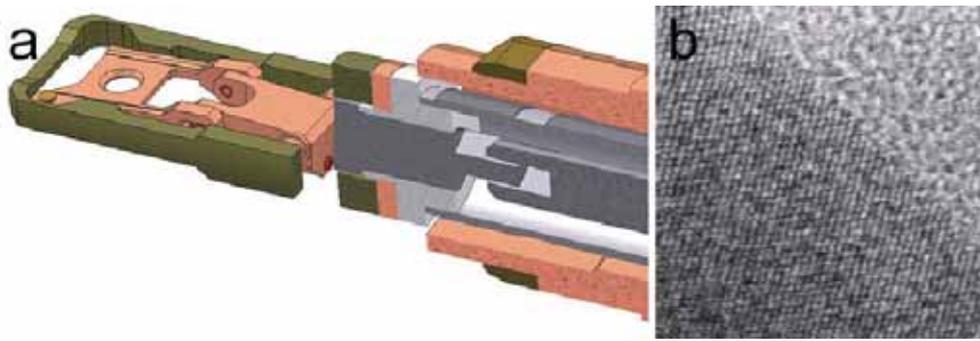


図 3. 2 軸傾斜試料走査ステージホルダーの概略図と試料走査 BFSTEM 像 (試料は Si<110>)

## (b) ナノ材料研究への応用

### 1. Xe イオン注入した SrTiO<sub>3</sub> 結晶中に生成した固体ナノ Xe 析出物

イオン注入は、材料表面物性改善に使われている。原子炉材料において、中性子や、核分裂により生成したイオンは核燃料及び原子炉材料を照射し、核燃料及び構造材料劣化を起こす。いずれも、注入元素の粒内、欠陥、粒界などへ析出・偏析は材料の物性を大いに影響する。

Xe などの希ガス元素は核燃料分裂産物である。また、マトリクス材料の組成元素と化学作用しない、材料中に固溶しないなどの特徴があり、イオン注入及び注入元素析出に関する基礎研究に用いられている。材料中にイオン注入した Xe は固体性、或いは非固体性に析出するが、材料の結晶構造や、Xe 析出物内圧力や、材料と Xe 析出物の境界性質などを関連すると考えられている。

本研究では、STO に Xe イオンを注入し、Xe の析出を調べた。800 C でイオン注入した Xe は固体性析出物を生成することがわかった。それに、Xe 析出物の結晶構造、STO 粒界での析出などを検討した。

STO 試料は、共通回転軸を [001] として (100) 面を鏡面对称となるようにそれぞれ回転させた対称傾角粒界を持つバイクリスタルであった。イオン照射及び電顕観察方向は [001] であった。イオン照射はイオン注入・その場観察超高圧透過電顕 JEM-ARM1000 を用いて行った。100 keV Xe イオンを試料に 673 K、および 1073 K で最大量  $2.0 \times 10^{20}$  ions m<sup>-2</sup> まで照射した。透過電子顕微鏡法や、エネルギーフィルター法などで解析を行った。イオン照射後の試料に nm サイズの Xe 析出物が生成した。1073 K でイオン注入およびアニーリングした試料にナノサイズの固体 Xe 析出物が生成したことが観察された。図 4 には [001] 方向からと [011] 方向からの制限視野回折パターン及びそのパターンの特定方向の強度分布を示す。Xe ナノ結晶に対応する回折スポットが観察される。これらの結果により、ナノサイズ Xe 結晶は FCC 結晶構造であり、結晶常数は 0.59 nm であることが分かった [3]。

### 2. 鉄と炭素の接触界面における反応の TEM 内その場解析

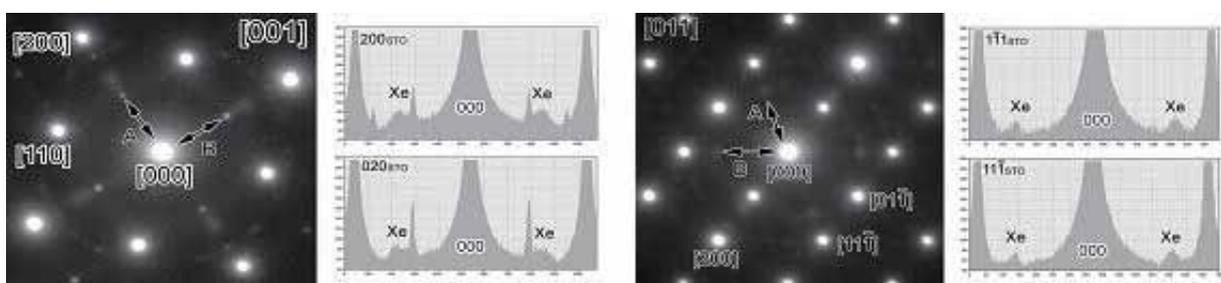


図 4. W- ナノワイヤ成長プロセスを示す電子顕微鏡象。ドット状の生成物が照射開始後数秒程度で基板表面に出現し始め (b)、その生成物は 2-3 nm のサイズまで成長し、基板表面からナノワイヤ状物が成長した (c-h)

鉄の材質を制御するのに炭素は極めて有効な物質であり、工業的には、鉄鉱石の還元から浸炭処理で鋼に至るあらゆる過程で重要な役割を果たしている。こういった特性制御技術の発達に伴ってその反応行程

もよりミクロなレベルでの解析が必要になってきている。しかし、試料作製技術が壁となり TEM レベルでの解析は行われてこなかった。我々は炭素蒸着を利用して炭素と鉄の反応を直接解析する方法を開発した。

[方法] 鉄と炭素を接触させるために、鉄側に清浄な表面を確保しなければならないので、FIB を使って表面を平滑にした。この表面に炭素蒸着を施し鉄との接触界面を作った。炭素層の厚さはおおむね数百 nm 程度である。最後は FIB を使って TEM 試料に仕上げた。これを TEM 内で加熱してその場観察を行った後、反応物質の分析を行った。

[結果] およそ 773 K 以上の温度域で鉄と炭素が反応を始めた。図 5 は 823 K で保持した試料の時間経過を追った連続写真である。ここでは鉄 / 炭素界面から炭素側に析出物が伸びていく様子が確認できた。加熱後、反応領域を分析した結果の一例を、EELS によるマッピングで図 6 に示す。この結果析出物はほぼ鉄で構成されており、この部分では炭素と入れ替わったような結果となった。また、この反応は通常工業的に行われる浸炭より格段に低温でほとんど浸炭が起こらない温度域にもかかわらず鉄と炭素が活発に反応する結果となった。

#### 4-2. 高精度・高感度電子顕微鏡技術の開発

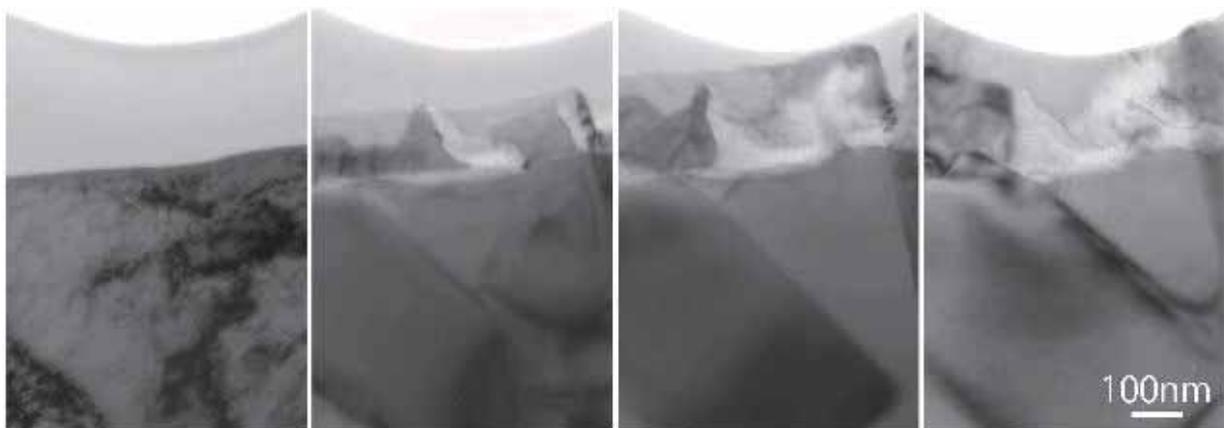


図 5. 823 K で保持した鉄と炭素の界面での反応

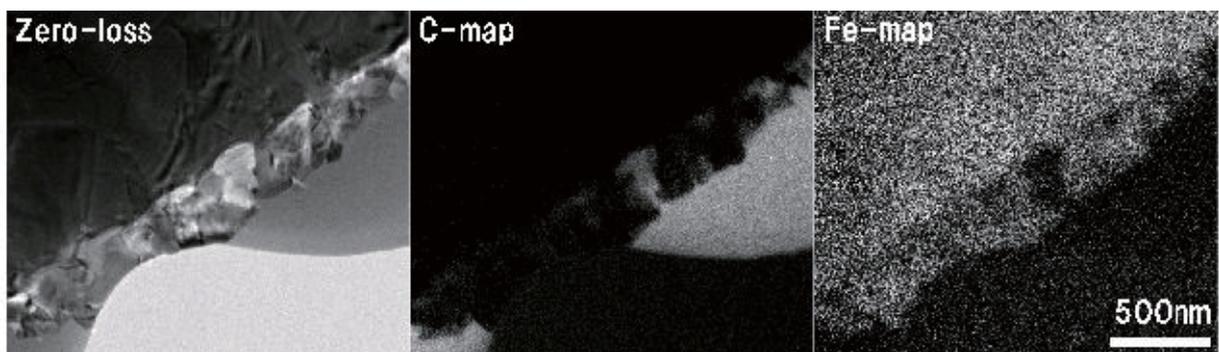


図 6. EELS による鉄と炭素のマッピング

#### (a) 高分解能 STEM による元素識別技術の開発と応用

走査透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy; STEM) による環状暗視野 (Annular Dark-Field; ADF) 像観察は、元素識別能が高いことや、構造の直視性に優れているなどの特長から、近年広く用いられている。取り込み角度の内角を大きくした ADF 像は、装置関数と物体関数とのコンボリューションで近似できる Incoherent imaging で有ると報告され (Pennycook et al., 1991)、この近似は今日まで広く受け入れられている。ADF 像観察においてこの incoherent imaging 近似が成り立つことを前提とすれば、コンボリューションモデルで得られる実験結果をデコンボリューションする画像処理により、空間分解能や

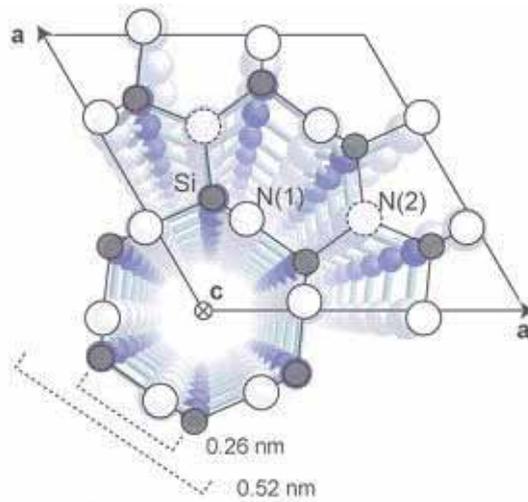


図7. 左：高分解能 STEM 右： $\beta$ -SiAlON の結晶構造

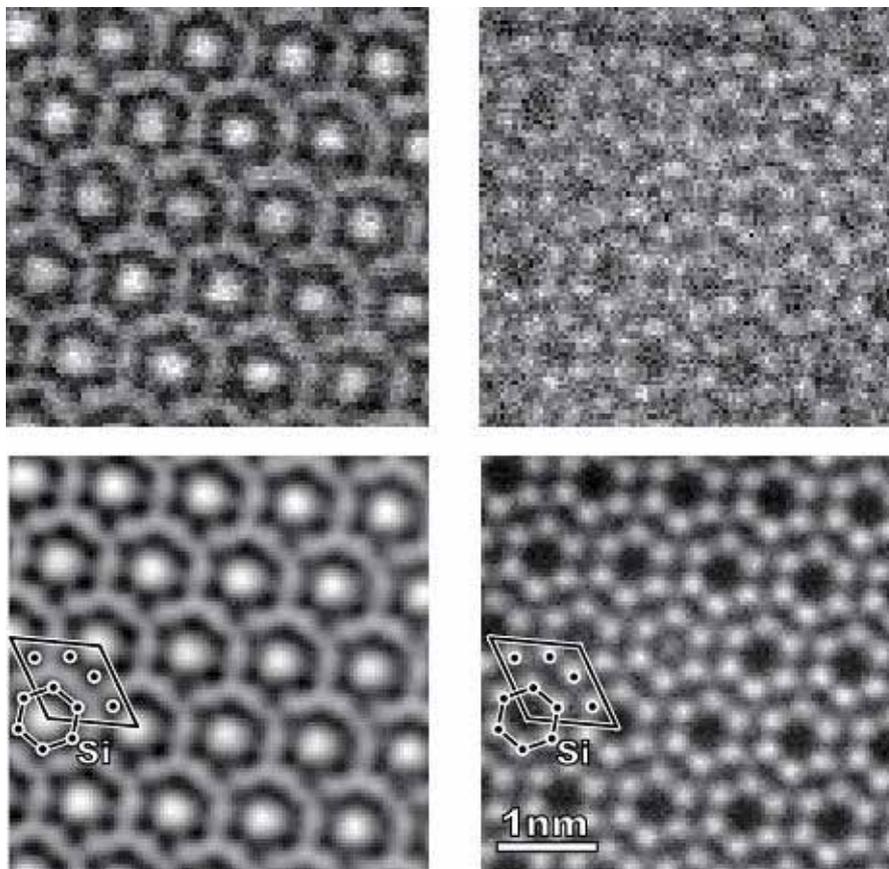


図8.  $\beta$ -SiAlON 中の Eu ドーパントの STEM による観察例。左が BF-STEM、右が ADF-STEM 像 上段はオリジナル画像、下段は高 S/N 化処理後の画像

元素識別能をさらに向上できることが期待される。先端電子顕微鏡グループでは ADF 像と同様にコンボリューションモデルで記述される電子エネルギー損失分光法に関して長年研究開発を進めてきた。それらの要素技術は、ADF 像観察においても有効である。

本年は ADF imaging による結晶構造解析を目標として、Eu をドープした  $\beta$ -SiAlON [1] に適用を進めた。高い SN の画像を取得することにより、原子位置の 10 pm オーダーでの計測や、原子番号のわずかな違いを識別できる。STEM では明視野 (BF) 像と ADF 像を同時に計測できることから、より定量的な結晶構造解析が可能である。特に図7, 8 に示したように従来の低 S/N 比観察では検出できなかった、 $\beta$ -SiAlON 中の単原子 Eu ドーパントを同定した [4]。

## (b) 磁区構造観察技法の高度化とその応用

近年、強磁性ナノ構造体における外場誘起磁壁移動現象が大きな注目を集めている。強磁性ナノワイヤではトランスバース磁壁とボルテックス磁壁が形成されることが報告されているが、それらの磁壁内部を直接観察し詳細なスピン構造を解析した例はほとんど報告されていない。我々はローレンツ電子顕微鏡法を用いることでボルテックス磁壁内部の詳細なスピン構造を解析することに成功した [1]。

パルスレーザー堆積法で作製した薄膜試料 [ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ (LSFO:100nm)/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  (LSMO:100nm)/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ (LSFO:100nm)/ $\text{SrTiO}_3$ (STO) 基板] から FIB 加工を用いて断面試料を作製し、これにより強磁性  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  ナノワイヤ (100 nm × 40 nm × 10 μm) を得た。

この試料について 80 K でワイヤ方向に交流消磁したのち観察した一組のローレンツ像 (フレネル像) を図 9(a) に示す。磁気コントラストがアンダーフォーカス像とオーバーフォーカス像とで反転している。これらの像を用いて強度輸送方程式法 (TIE) により解析した強磁性ナノワイヤの面内磁化分布 (図 9(b)) は、ボルテックス磁壁のスピン構造の特徴を明瞭に示している。中心に対して二回回転対称性を持ち、スピンの向きが大きく変化する領域が対角方向に伸びる特徴が確認され、LLG 方程式を用いたマイクロマグネティックシミュレーションの結果 (図 9(c)) と一致した [5]。

## (c) 高感度 EDS 分析技術の開発

マイクロカロリメータ型 EDS 分析システムの開発 (科学技術振興費)

我々は、半導体検出器 (SSD) のエネルギー分解能を一桁向上させ、ほぼ全ての元素の X 線を分離して測定することを目的として、超伝導遷移端センサ (TES) 型マイクロカロリメータを TEM に応用する研究開発を実施している。平成 20 年度は、動作実証のための単素子の検出器を持つ実験機の組み立てをほぼ完了した [6]。この実験機において X 線スペクトルの測定に成功し、21 eV のエネルギー分解能を達成した。これは、TEM の EDS としては他を圧倒するデータである。このことによって、現在まで EDS によるピークの分離が不可能であった  $\text{BaTiO}_3$  中の Ba L 線と Ti K 線の分離や (図 10)、耐熱鋼中の Co などの微量添加元素の検出などが可能になった。さらに、検出器の許容計数率向上のため多素子同時駆動を試み、2 素子同時検出とそのリアルタイム処理に成功した。

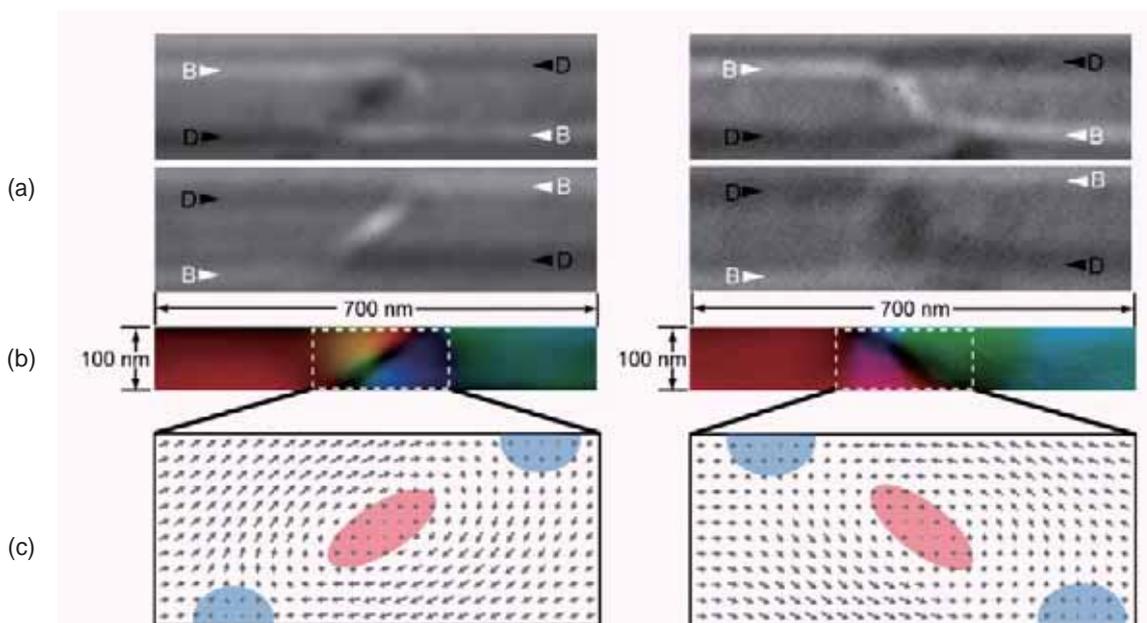


図 9. ローレンツ電子顕微鏡法による強磁性ナノワイヤのスピン構造解析例。80 K で観察された (a) ローレンツ像、(b) TIE 解析により得られた面内磁化分布、および (c) マイクロマグネティックシミュレーション結果

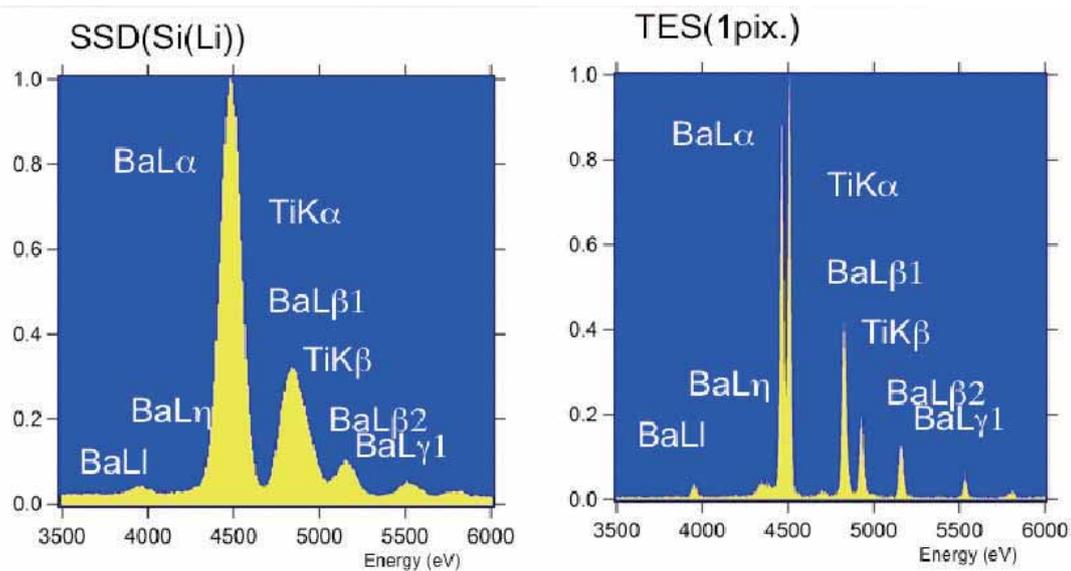


図 10. BaTiO<sub>3</sub> の測定例。左が通常のタイプの EDS、右が本研究にて開発したマイクロカロリメータ型 EDS で測定したもの。

## 5. 今後の方針

### 5-1. 高分解能電子顕微鏡技術の開発

平成 21 年度は、高分解能化の要素技術および先端物質・材料の応用研究として、断層像取得技術をより一層発展させるとともに、厚い半導体デバイス試料の評価や支持膜上触媒ナノ粒子・クラスターの高感度可視化、有機・生体材料試料における高コントラスト観察への応用研究を進展させる予定である。

- (1) 共焦点 STEM 法による三次元観察のための技術開発を更に推進するとともに、ナノ材料やバイオ材料等の原子レベル断層観察を行う。
- (2) TEM 及び STEM を用いて、多様な材料に対してイオン照射された粒界での特異構造や偏析現象の原子レベル解析や EELS 等による局所解析を行う。
- (3) 電子ビーム等を用いた、ナノ磁気構造の構築と、電子線ホログラフィー等による、磁力線分布等の解析を行ない、ナノ磁性体の開発に寄与することを目指す。

### 5-2. 高精度・高感度電子顕微鏡技術の開発

平成 21 年度は、強相関電子系酸化物（特にマルチフェロイックス系）や、次世代高機能金属材料に代表される金属・合金系への応用を念頭に下記の研究を遂行する予定である。

- (1) 前年度までに開発した、高分解能 STEM-EELS による、世界トップレベルの原子コラム分解能の元素識別技術をより一層発展させ、サイアロン系発光材料などの、広範な先端機能性材料の機能発現機構の解明への適用を試みる。
- (2) 前年度までに文科省リーディングプロジェクトにより、世界初 TEM 搭載マイクロカロリメータ 10 数 eV のエネルギー分解能を達成したが、これをより一層発展させる。
- (3) 前年度までに、ローレンツ電顕法と FIB 加工法を組み合わせることによる、強磁性ナノワイヤーのナノレベル磁気構造の変化過程を観察に成功したが、これをさらに発展させて、電場や磁場印加効果について研究を進展させる。

## 6. まとめ

平成 20 年度、先端電子顕微鏡グループでは、主に下記の成果を挙げた。

- (1) 共焦点 STEM における 3 次元観察法の開発

収差補正技術の STEM への適用を図るとともに、光学顕微鏡（レーザー顕微鏡）における共焦点顕微観察法の原理を適用して、共焦点型 STEM の開発を試み、三次元観察データの取得に成功した。

#### (2) 高分解能 STEM-EELS による原子識別観察法の開発

収差補正レンズを持たない、標準的な電界放出型 STEM をベースとして、これに電子エネルギー損失分光法 (EELS) を組み合わせ、更に試料ドリフト補正等の各種技法を開発することによって、収差補正を搭載する上位機種をも上回る、原子識別能を実現することに成功し、SiAlON 中の Eu ドーパントの可視化等に成功した。

#### (3) 新しい EDX 手法の開発（文科省リーディングプロジェクト）

従来行なって来た EDX 元素マッピングの制度を大幅に向上させるべく、超伝導体を用いた新しい計測手法である、マクロカロリメーター法を適用する計画を引き続いて遂行し、検出器の極低温冷却手法に関して多大な進展を見た（文部科学省リーディングプロジェクト）。

#### (4) ローレンツ電顕の高度化と応用

強相関電子系に着目して、ローレンツ電顕の高機能化を進めた。今年度は試料温度（おもに極低温）やホール濃度の制御による磁区構造の変化を捉えることに成功した。今後は「電場」による効果を捉えることが重要な課題である。今後は、縦方向磁場の影響を見るため、分析電顕をローレンツモードで観察する技術の開発を併せて行う予定である。

#### (5) 各種材料への電子顕微鏡技法の適用

粒界構造やその照射効果、強相関電子系酸化物材料、合金等の、多様な材料や物質系について、高性能電子顕微鏡を適用して、いくつかの重要な成果を挙げた。

#### 参考文献

- [1] M. Takeguchi, A. Hashimoto, M. Shimojo, K. Mitsuishi and K. Furuya, "Development of Stage-scanning System for High-resolution Confocal STEM", *Journal of electron microscopy* 57 (2008) 123-127.
- [2] K. Mitsuishi, K. Iakoubovskii, M. Takeguchi, M. Shimojo, A. Hashimoto, K. Furuya, "Bloch wave-based calculation of imaging properties of high-resolution scanning confocal electron microscopy", *Ultramicroscopy* 108 (2008) 981-988.
- [3] M. Song, X. Guo, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Shimojo, and K. Furuya, "Formation and distribution of defect clusters near grain boundary of oxides implanted with Xe ions", 16th Int. Conf. on Ion Beam Modification of Materials (IBMM 08), Aug. 31 ~ Sep. 5, 2008, Dresden, German, Program and Abstracts p.223.
- [4] K. Kimoto, R.-J. Xie, Y. Matsui, K. Ishizuka, and N. Hirosaki, "Direct observation of single dopant atom in light-emitting phosphor of B-SiAlON:Eu<sup>2+</sup>", *Applied Physics Letters* Vol.94, No.4, pp.041908
- [5] T. Nagai, H. Yamada, M. Konoto, T. Arima, M. Kawasaki, K. Kimoto, Y. Matsui and Y. Tokura, "Direct observation of the spin structures of vortex domain walls in ferromagnetic nanowires", *Phys. Rev. B* 78, 180414(R) (2008).
- [6] T. Hara, K. Tanaka, K. Maehata, N. Yamasaki, M. Ohsaki, K. Watanabe, X.Z. Tu, T. Ito and Y. Yamanaka, "Microcalorimeter-Type Energy Dispersive X-ray Spectrometer for Transmission Electron Microscope", *J. Electron Microsc.*, in the press