



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	電子線トモグラフィーによる格子欠陥の三次元観察
Author(s)	波多, 聡; 光原, 昌寿; 中島, 英治 他
Citation	日本結晶学会誌, 57(5), 276-284 https://doi.org/10.5940/jcrsj.57.276
Issue Date	2015-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75425
Type	journal article
File Information	J. Crys. Soc. Jpn 57 276.pdf





電子線トモグラフィーによる格子欠陥の三次元観察

九州大学大学院総合理工学研究院 波多 聡, 光原昌寿, 中島英治

北海道大学大学院工学研究院 池田賢一

大阪大学超高压電子顕微鏡センター 佐藤和久

バージニア工科大学材料工学科 村山光宏

筑波大学システム情報系 工藤博幸

(株)メルビル 宮崎伸介

(株)システムインフロンティア 古河弘光

Satoshi HATA, Masatoshi MITSUHARA, Hideharu NAKASHIMA, Ken-ichi IKEDA, Kazuhisa SATO, Mitsuhiro MURAYAMA, Hiroyuki KUDO, Shinsuke MIYAZAKI and Hiromitsu FURUKAWA: Three-Dimensional Observation of Lattice Defects Using Electron Tomography

Three-dimensionalization, *i.e.*, direct representation or fabrication of three-dimensional (3D) objects, is now a key technology in various science and engineering fields. Electron microscopy, a vital nanoscale characterization tool, is no exception, thus various imaging methods have been developed to extend its imaging capabilities from conventional two dimensions to three dimensions. In this article, we focus on electron tomography (ET), which is a typical 3D imaging method using transmission electron microscopy (TEM) or scanning transmission electron microscopy (STEM), and overview the current status and future prospects of ET and an application of ET to 3D imaging of dislocations in crystalline materials as a practical example.

1. はじめに

「三次元化 (Three-Dimensionalization)」は、最近の科学・工学のさまざまな分野で採り上げられ、その動向

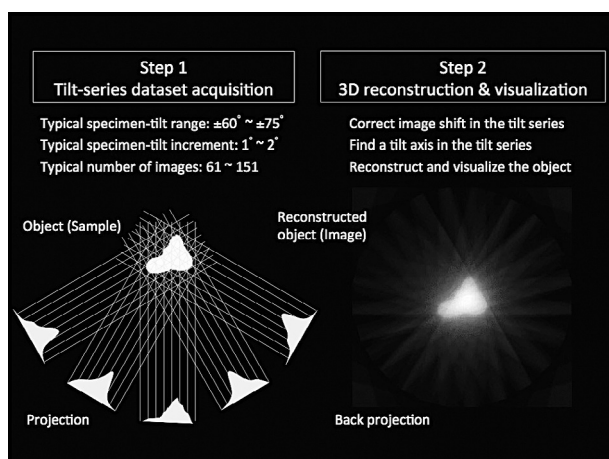


図1 電子線トモグラフィーの基本手順.¹⁾ (Basic procedure of electron tomography.¹⁾) Step 1の連続傾斜像データ取得は、透過電子顕微鏡で行う。±60°以上の高角度傾斜が可能な専用試料ホルダーが必要。Step 2の3D画像再構成と可視化はコンピューターで行う。

が注目されている手法である。ナノ構造解析のツールとして日々発展を遂げている電子顕微鏡においても同様で、以前から三次元 (Three-Dimensional : 3D) 観察が盛んに行われてきた医学・生物系に留まらず、物質・材料系の分野でも種々の3D電子顕微鏡法が開発されてきている。本稿では、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) を用いた3D観察手法である電子線トモグラフィー (Electron Tomography : ET, 基本的な手順を図1¹⁾に示す) について、その現状と今後の動向を述べる。また、筆者らが検討を行ってきている回折コントラストを用いたET観察²⁾の応用例として、格子欠陥への応用、具体的には線状格子欠陥である転位への応用例を紹介する。

2. ETによる3D観察技術の現状と今後の動向

2014年9月に、チェコ・プラハで18th International Microscopy Congress (IMC2014) が開催された。³⁾4年ごとに開催されるIMCにおけるETのセッションから、どのようなトピックが現時点で特に注目されているかを知ることができた。以下に、各トピックの内容と関連する研究動向について述べる。

2.1 原子分解能ET

原子分解能ETは、電子顕微鏡の究極の目標とも言うべき原子の3D座標を決めることを可能にする。2011年頃から、アントワープ大学を中心とするグループ⁴⁾⁻⁷⁾や、カリフォルニア大学を中心とするグループ^{8),9)}が原子分解能ETに関する論文を相次いで発表しており、IMC2014では前者の欧州側の発表が名を連ねた。彼らが観察対象としたのは、ナノサイズの結晶粒や、グラフェンに代表される原子状シートである。STEM高角度環状暗視野 (High-Angle Annular Dark-Field: HAADF) 像のコントラスト (原子番号に依存) から、投影 (電子線入射) 方向に並ぶ原子の個数を求める。これを複数の電子線入射方向について行い、それらの投影情報を満足する原子座標を3Dで求めることにより、ナノ粒子表面のファセット構造などを原子レベルで明らかにしている。一方、米国のグループは、ナノ結晶中の双晶⁸⁾や転位⁹⁾を原子分解能で3D可視化するという挑戦的な原子分解能ET観察を報告しているが、結果の妥当性について疑問を呈する声もある。¹⁰⁾

2.2 多次元ET

種々のイメージング技術とET観察技法の融合により着実な進歩がうかがえるトピックとして、多次元 (Multi-Dimensional) 観察が挙げられる。これは、ETで得られる試料の3D形態情報にさらなる情報を加えるもので、具体的には、組成情報としてエネルギー分散X線分光法 (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy: EDXS)、電子状態の情報として電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS)、および電場や磁場の情報として電子線ホログラフィー (Electron Holography) との組み合わせがあり、IMC2014では4D-ETとして発表されていた。こうした多次元観察のコンセプトとその応用例は、ケンブリッジ大学のMidgleyによる基調講演でも紹介された。¹¹⁾ 例えば、電子回折による結晶方位マッピング¹²⁾と組み合わせた場合には、6D (3D形態情報と3D結晶方位情報)と表現されていた。

2.3 時間分解ET

ETの新たな展開として期待されるのが、3D画像に時間軸を加えた時間分解3D観察 (これが一般に4Dと呼ばれるもの) であろう。IMC2014でもその片鱗がうかがえ、Roibanの発表がこれに該当した。¹¹⁾ Roibanらは、ナノ粒子の形態が雰囲気や温度の制御下で変化する様子を3D動画画像として捉えるために、通常30分から数時間を要する連続傾斜像データの取得を、カメラの動画撮影機能を利用して数分で行い、そこから3D画像再構成を試みていた。この方法がうまくいけば、数分間隔で3D画像を取得し、それらを繋ぎ合わせることで3D動画画像を得ることが可能になる。ETによる3D動画撮影に関する研究は、このRoibanらのグループのほか、米国の複数のグ

ループから報告されており、¹³⁾⁻¹⁵⁾筆者らもETによる3D動画画像観察技術の開発に取り組んでいる。¹⁶⁾

2.4 3D画像再構成法

ET観察手法の確立を目指して、試料傾斜角度制限の影響、¹⁷⁾⁻¹⁹⁾試料や絞りによる電子線の散乱・吸収の影響²⁰⁾など、種々の課題を克服するための研究が行われている。なかでも、3D画像再構成アルゴリズムの開発は、こうした課題克服のブレークスルーをもたらす可能性を秘めており、数学分野や医療系CT分野との研究交流が活発になっている。ETにおける3D画像再構成法で最近特に注目されているのが、圧縮センシング (Compressed Sensing, Compressive Sampling: CS) を用いた手法であり、IMC2014でも複数の関連報告がなされていた (Arslan,¹¹⁾ Midgley¹¹⁾など)。CSの原理については専門書²¹⁾や文献²²⁾⁻²⁶⁾を参照いただきたいが、数学的な厳密さを犠牲にしてごく簡単に述べると、「連続傾斜画像データから観察対象を特徴付ける画像標本を抽出し、そこから観察対象全体の3D画像を構築する」手法と言える。例えば、真空領域にナノ粒子が10個程度写ったTEM像には、真空の領域とナノ粒子の領域の2つしかなく、2つの領域を区別するのは真空と粒子、または粒子と粒子の界面である。これらの界面を画像認識させている画素の数は、TEM像全体の総画素数に比べてずっと少なく、それ以外の領域は真空かナノ粒子のいずれかしかない。このような先見情報を利用したCSを用いると、ハードウェアによる制約から試料傾斜角度の範囲が $\pm 90^\circ$ に満たなかったり、傾斜角度刻みの幅が 5° 以上であったり、といった通常の3D画像再構成法 (フィルター逆投影法 (Filtered Back Projection: FBP) など) では情報欠落によるアーティファクトが再構成画像に強く出るような場合でも、十分な分解能と情報量を有する3D画像を再構成できることがある。

例として、工藤らが開発したCSベースのアルゴリズム (Iterative SEries Reduction: ISER) による3D再構成画像を図2に示す。²⁷⁾ 観察対象とした試料は、スパッタ法により作製したFePtと Al_2O_3 からなる薄膜に、高エネルギーXeイオンを照射し、FePtをナノ粒子化させたものである。²⁸⁾ TEM明視野モードで、 -65° から $+64^\circ$ まで 1° 傾斜おきに撮影された130枚の連続傾斜像を用いた。Xeイオンを打ち込んだ方向からの膜平面観察 (図2a, 白黒反転表示している) では、大小2種類のFePt粒子が分布しているように見える。一方、膜断面方向から見ると (図2b), 膜平面観察 (a) で大きく見えた粒子は Al_2O_3 膜の表面部に位置しているのに対して、膜平面観察で小さく見えた粒子は膜内部にあり、膜内部の粒子の一部は図2bの上下、すなわちXeイオンが入射した方向に伸長している。これらのFePtナノ粒子の3D形態をETにより可視化した結果が図2c~eである。従来のFBPアルゴリズム

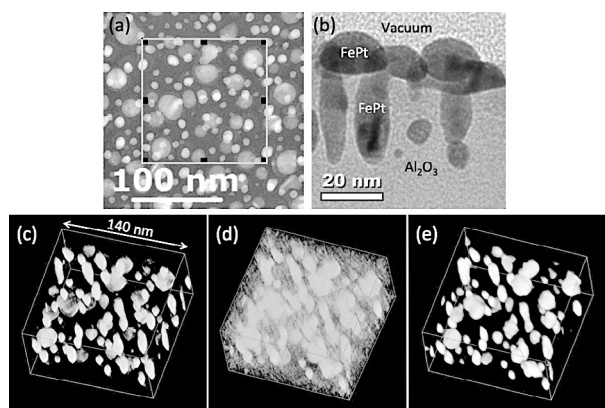


図2 Xeイオン照射を施したFePt/Al₂O₃薄膜²⁸⁾のTEM像および種々の条件で再構成したFePtナノ粒子の3D画像.²⁷⁾ (TEM images of FePt/Al₂O₃ film²⁸⁾ after 210 MeV Xe ion irradiation and reconstructed 3D volumes of the FePt nanoparticles under different conditions.²⁷⁾) (a) 試料傾斜角度0°での平面TEM像. 図中の正方形で囲んだ領域は3D画像再構成を行った領域を表す. (b) 断面TEM明視野像. (c) 1°傾斜ごとに撮影した合計130枚の連続傾斜像からフィルター逆投影(FBP)により再構成した3D画像. (d) (c)の連続傾斜像データから13枚の画像を抽出してFBPにより再構成した場合. (e) (d)と同じ13枚の画像からIterative SEries Reduction(ISER)により再構成した場合.

ムを用いると、連続傾斜像枚数130枚(図2c)ではFePt粒子の3D形態の可視化を確認できるが、13枚(図2d)では情報欠落に伴うノイズにより粒子の形態観察が困難である。一方、ISERによる再構成画像(図2e)では、(d)と同じ13枚の画像を用いた場合でも、FePt粒子領域とそれ以外の領域のコントラストが高く、粒子の3D形態を明瞭に可視化できている。しかも、図2bの断面観察との対応はFBP(c, d)よりもISER(e)のほうが良い。例えば、伸びたFePt粒子の先端部がFBP(図2c)では直線的に尖る傾向があるのに対して、断面像(図2b)とISERの再構築像(図2e)での伸長粒子の先端部は丸みを帯びた形状となっている。このように、CSをベースとした3D画像再構成法は、少ない画像枚数でも高いコントラストで観察対象を3D可視化するとともに、試料傾斜角度範囲が±90°に満たないことによる試料厚み方向の寸法再現精度低下の問題を改善することができる。

3. ETの格子欠陥解析への応用

回折コントラストを用いたETは、ET観察手法の中でも特徴あるものとして、これに適した試料ホルダーの開発も含め諸所で採り上げられている。^{2), 29)-32)} 特に、結晶中の転位を観察対象とした回折コントラストET観察は、原子の直接観察が全盛と言うべき透過電子顕微鏡の研究分野の中で、数は多くないものの複数の研究グループ

が最近まで報告を続けているユニークなトピックである。^{14), 15), 33)-48)} この理由は、電子顕微鏡は原子を見ることができるとともに、中間的なメソスケール構造の観察にも適しており、転位は材料強度などに直接結びつく重要なメソスケール構造であるからにほかならない。本稿では、2006年のScience誌に転位のET観察が初めて発表されて以来の、³³⁾ この3D観察技法の応用と進展を紹介する。

3.1 転位のET観察に適したイメージング

転位は線状の格子欠陥であるが、転位の周りの格子ひずみは三次元的であり、この格子ひずみによって生じる転位のTEM像コントラストも三次元的な分布をもつ。そこで考えられたのが弱ビーム暗視野(Weak Beam Dark-Field: WBDF⁴⁹⁾)法と呼ばれるイメージング法である。これは、高次反射(例えば $3g$, g は回折ベクトル)をブラッグ条件に合わせて励起しながらブラッグ条件から少しずれた低次反射(例えば g)で結像し、転位のごく近傍にのみ回折コントラストを生じさせ、シャープな転位線を観察するというものである。転位のET観察を最初に発表したケンブリッジ大学のグループは、このTEM-WBDF法を採用した。^{33), 34)} ところが、ブラッグ条件から外れたときの回折波の実効消衰距離は短くなるため、転位のコントラストとともに等厚干渉縞が狭い間隔でたくさん現れる。その結果、転位の3D再構成画像の中に等厚干渉縞まで可視化されてしまう。³⁴⁾ また、薄膜試料を傾斜していくと入射電子線の透過距離(有効試料厚み)が増し(60°傾斜で実際の試料厚みの2倍, 70°で約3倍)、ブラッグ回折に寄与する弾性散乱電子が減少するために、高角度傾斜側では転位の像コントラストそのものが低下してしまう。その結果、高角度傾斜で撮影した画像情報が3D再構成画像に寄与しなくなり、試料厚み方向の分解能低下が生じる。⁵⁰⁾ 上記の問題を克服するために、転位のET観察に適したイメージング法や3D可視化法が検討され、現在では以下のような方策が採られている。

3.1.1 STEMモードでの観察

入射電子線方位に分布をもつ収束電子線を用いたSTEMで転位を観察すると、次のような点が有利となる。

- (1) 平行ビーム照射条件のTEMに比べて、回折条件が変化しても転位のコントラストが消えにくい(図3³¹⁾)。ただし、収差補正レンズ系を有するSTEMの場合には、収束角が大きすぎて転位のコントラストまで著しく低下するので、その場合には収束角を小さくする。また、収束電子線を用いたSTEM像においても、いわゆる $g \cdot b = 0$ 条件(g は回折ベクトル, b は転位のバーガースベクトル)による転位線コントラストの消滅は起こるので、^{51), 52)} 視野中のすべての転位を3D可視化するには同一視野で異なる g を用いて連続傾斜像撮影を2回行うなどの方法を採用

(図4^{53), 54}). もちろん, 結晶中のすべての転位が可視化される g を選べば1回の連続傾斜像撮影でよいことになるが, 通常の金属材料では高次の g を選ばなければならず, 3D画像再構成に十分な転位線コントラストが得られないことが多い.⁵⁴ 将来的には, 分割型のSTEM検出器⁵⁵を用いるなどにより, 多くの

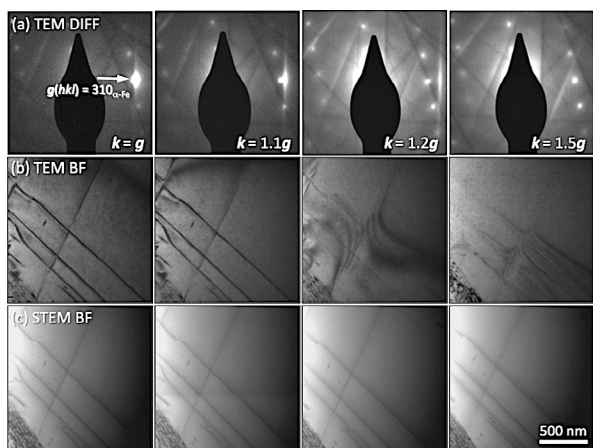


図3 TEM明視野像 (b) およびSTEM明視野像 (c) における α -Feの転位コントラストの回折条件 (a) 依存性.³¹⁾ (Dependence of dislocation contrast on diffraction conditions (a) for TEM bright-field (BF) images (b) and STEM BF images (c).³¹⁾ 平行ビーム照射条件のTEMモードで試料を傾けつつ回折条件を設定し (a), TEMモード (b) とSTEMモード (c) で同一視野を撮影. $g(hkl) = 310_{\alpha\text{-Fe}}$ の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 (a).

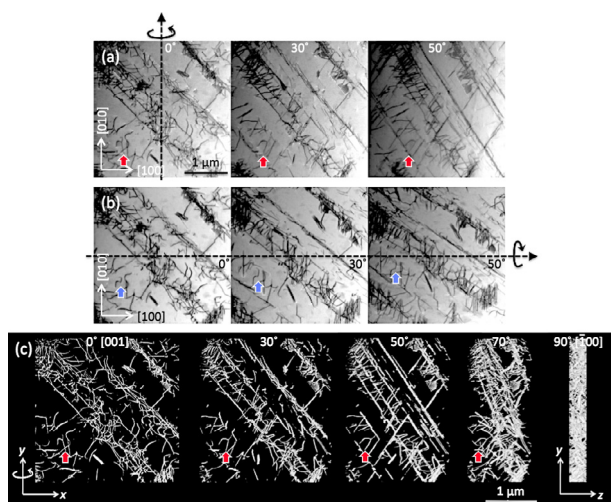


図4 2軸傾斜ETによる γ -Feの転位組織の3D可視化.⁵³⁾ (3D visualization of dislocation substructure in γ -Fe by dual-axis ET.⁵³⁾). [010] 軸傾斜の $g = 020$ 励起 (a) および [100] 軸傾斜の $g = 200$ 励起 (b) の条件でそれぞれSTEM連続傾斜明視野像を撮影し, 2組の連続傾斜像データから3D画像を再構成 (c). (b) では矢印で示した箇所の転位線が消えている.

回折波 g で画像を同時取得して $g \cdot b = 0$ とならない連続傾斜像画像データを一度に取得できるようになるかもしれない.

- (2) 等厚干渉縞や等傾角干渉縞など, 回折条件や試料厚みに敏感な母相の回折コントラストが消える^{35), 36), 42), 43), 53), 54), 56)-58)} (図5⁵⁹⁾). その結果, 前述したような3D再構成画像に等厚干渉縞が残る^{33), 34)}といった問題を回避することができる.
- (3) 単純な低次反射の2波励起条件で, 高コントラストかつ幅の狭い転位線観察が可能になる.^{42), 43), 53), 54)} 低次反射は回折強度が大きいので, 高角度傾斜時に電子線の透過距離が増大しても転位線のコントラストを維持できる. しかも, 収束角のきわめて小さな平行照射の電子線を用いるTEMに比べて転位線が太くならない. 図6は, 図4のSTEM連続傾斜像に対応する連続傾斜電子回折図形である. 透過波 ($hkl = 000$) ディスクと回折波 ($hkl = 020$) ディスクがすべての試料傾斜角度において2波励起条件を満たしていることがわかる. TEM-WBDF法とのアナロジーで考えると, 高次反射を励起したほうがシャープな転位線のコントラストが得られると思われる. しかし実際には, STEMでは収束角の大きな電子線を通常使うので, 高次反射を励起しても低次の系統列反射も同時に励起されてしまい, 転位芯近傍とその周囲の母相の像強度の差が小さくなり, 結果として転位線のコントラストが高くないことが多いようである.⁵⁴⁾ 転位のSTEM結像の詳細についてはPhillipsらの論文を参照いただきたい.^{51), 52), 60)}
- (4) 色収差の影響が小さい. 図7は, 試料厚み約800 nmの γ -Feにおける転位をTEM (a) とSTEM (b) で観察したものである.⁵⁹⁾ 対物レンズの球面収差補正は商

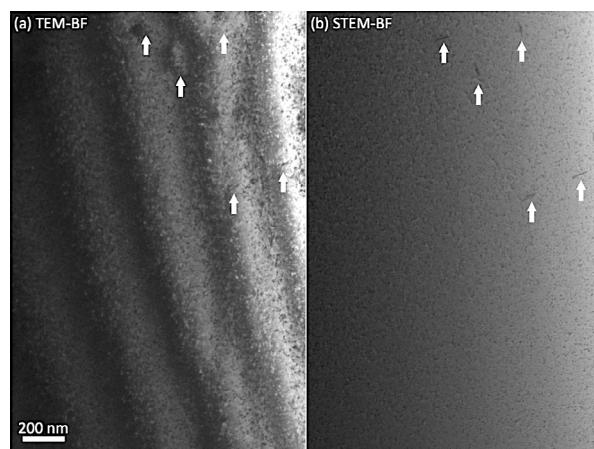


図5 γ -FeのTEM明視野像 (a) およびSTEM明視野像 (b).⁵⁹⁾ (TEM-BF (a) and STEM-BF (b) images of γ -Fe.⁵⁹⁾) 等厚干渉縞およびイオン研磨による試料表面の格子欠陥コントラストが弱いSTEM (b) では, 試料内部の転位線 (矢印) が明瞭に観察される.

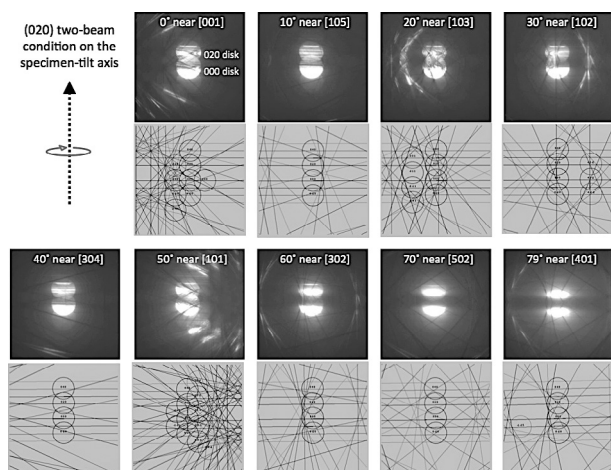


図6 図4aのSTEM連続傾斜像に対応する電子回折図形とその運動学的近似計算.⁵³⁾ (Electron diffraction patterns and simulated diffraction patterns under kinematical approximations which correspond to the STEM tilt-series dataset shown in Fig. 4a.⁵³⁾)

品化され普及が進んでいる一方、色収差の補正はいまだに実験段階であることを踏まえると、試料内で非弾性散乱する入射電子が増加した場合、TEMでは対物レンズによる結像に色収差の影響が強く出て転位線がボケてしまう(a)。それに対して、結像レンズ系を用いず後焦点面位置で透過電子を計数して画像化するSTEM(b)では、TEMだと転位線がボケる試料厚みでも転位線がシャープである。これは、試料傾斜に伴い電子線透過距離が2倍、3倍と増大する薄膜試料のET観察において有利な点である。

3.1.2 3D再構成画像に転位線を描く

試料傾斜角度範囲や像コントラスト(強度差とシャープさ)が不十分で、転位線の位置がオリジナル画像のみから決まらない場合に、3D再構成画像に転位線を直接書き込んでいくというものである。この作業を行うためには、回折図形などから得られる電子線入射方位および試料傾斜軸方向の情報が必須であるが、観察対象の結晶のすべり系が明らかであれば(例えば、通常のFCC金属では $\{111\}/\langle 110 \rangle$)、それを前情報として転位線の位置を決めることが可能となる。米国Robertsonらのグループは、この手法を用いて、結晶粒界における転位の伝播や転位と析出粒子の相互作用など、転位論の重要なテーマを精力的に研究している。³⁷⁾⁻⁴¹⁾

3.1.3 超高压電子顕微鏡の活用

加速電圧が1000 kV以上の超高压電子顕微鏡(High Voltage Electron Microscope: HVEM)では、加速電圧200 kVの汎用透過電子顕微鏡に比べて電子線の透過能が2倍程度に増大する。そのため、厚い試料でも転位のET観察が可能となり、バルク結晶に近い状態で転位組織解析が行える。⁴⁴⁾⁻⁴⁸⁾ また、HVEMはエバルト球が大きい

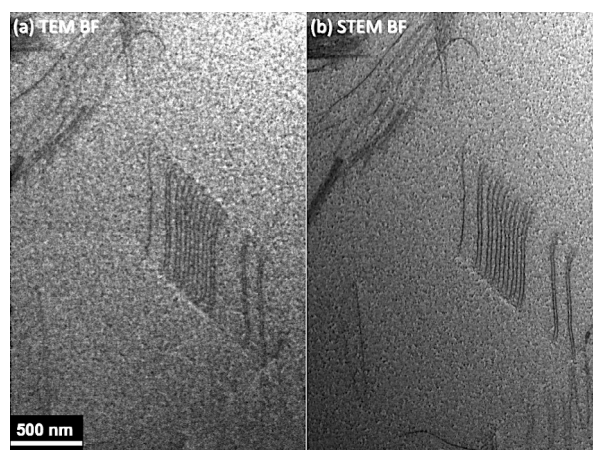


図7 膜厚約800 nmの γ -Feにおける転位のTEM像(a)とSTEM像(b)の比較.⁵⁹⁾ (Comparison of TEM (a) and STEM (b) images of a γ -Fe film of about 800 nm thickness.⁵⁹⁾)

ため、励起誤差に起因する転位周辺のコントラスト変化が小さく、TEM像においても転位線がシャープに見えるという利点がある。さらに、最近の超高压電子顕微鏡にはSTEM機能が備わっており、等厚・等傾角干渉縞など、厚い試料で顕著な母相の回折コントラストの影響を排除できるという点では、HVEM-STEMは理想的な3D観察手段と言えるだろう。ただし、加速電圧が高いと高エネルギー電子による原子のはじき出し損傷の頻度が増し、試料内にもともと存在する転位が動いたり、新たに転位ループなどの格子欠陥が生成したりといった現象を引き起こす可能性が高くなることに留意する必要がある。

3.1.4 多軸傾斜トモグラフィー試料ホルダーの活用

転位をET観察するためには、連続傾斜像の撮影中に、転位の可視化に寄与する回折波の回折条件を一定に保つ必要がある。これは、励起した回折波の回折ベクトルを試料傾斜軸と平行にすることで実現できるが(図6)、従来の高角度傾斜対応試料ホルダーでは構造上の制約から困難であった。そこで筆者らは、回折条件を制御しながら高角度までの試料傾斜を可能にする高傾斜3軸試料ホルダーを開発した(図8)。⁵³⁾ これにより、従来は薄膜試料作製時の結晶方位制御³³⁾⁻³⁶⁾や入射電子線の傾斜⁶¹⁾に頼らざるを得なかった回折条件の調整を、通常の多結晶試料および通常(入射電子線方向一定)のTEM/STEM観察条件で行えるレベルにまで高められている。なお、この高傾斜3軸試料ホルダーは市販されており、⁶²⁾ 主要な電子顕微鏡メーカーのTEM/STEMで利用できる。電子顕微鏡の試料ホルダーは、ユーザーのアイデアを反映させてカスタマイズできる部分であり、ETに限らずさまざまな観察手法とともに試料ホルダーの開発が進められている。

3.2 転位のET観察の応用例と今後の展開

転位のET観察の応用例として、以下のようなものが

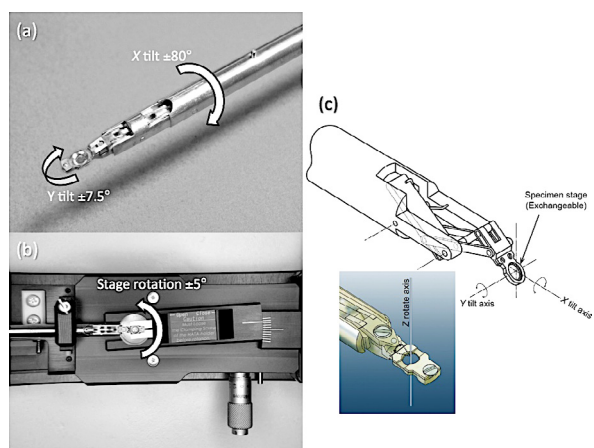


図8 回折コントラストを用いたET観察のために開発した高傾斜3軸試料ホルダー.^{53), 62)} (High-angle triple-axis specimen holder developed for ET observation using diffraction contrast.^{53), 62)})

挙げられる。エピタキシャル結晶成長に伴い導入される転位の解析,³³⁾⁻³⁴⁾析出粒子にトラップされた転位が粒子から離脱するときの離脱角の測定としきい応力の推定,⁶³⁾結晶粒界における転位の伝播過程の解析,^{14), 37)-41)}結晶内のクラック進展を妨げる遮蔽応力場を生む転位組織,⁴²⁾⁻⁴⁸⁾集束イオンビーム加工に伴うアーティファクトとして金属表面に形成された転位ループによる粒内転位のトラップ現象の観察,⁶⁴⁾合金中の溶質原子クラスターによる転位の交差すべりの観察。⁶⁵⁾これらの応用例は、いずれも転位のダイナミクスの理解を目的としてETが活用された例である。最近の転位ダイナミクスの研究では理論計算が先行する傾向にあり、ETが転位ダイナミクスの実験的研究の手段として普及するためには、データ取得の簡便性や迅速性が課題であるとの指摘がある。³²⁾

3.2.1 転位に及ぼす薄膜化の影響

一方、筆者らは転位のET観察の手法開発という立場から応用面の開拓に取り組んでいる。1つ目は転位密度の測定である。^{53), 54)}転位密度の測定には種々の方法があるが、電子顕微鏡を用いる利点は局所的な転位密度測定ができることにある。例えば、転位密度と一口に言っても、多結晶材料における結晶粒内と結晶粒界近傍および結晶粒界面上では転位密度が同じとは限らず、X線回折などでこれらの判別は一般に困難である。電子顕微鏡はこうした局所的な転位密度の不均一を明確に測定し得る方法と言える。さらに、電子顕微鏡による転位密度の測定では、通常は観察方向に投影された2D転位画像と試料厚みから転位密度を求めるが、この方法は試料厚み方向に沿って転位密度が均一であることを仮定したものであり、均一でなければ測定値に誤差が生じることになる。ETで転位を3D可視化すれば、そのような転位密度の不均一性も含めた測定が可能となる。

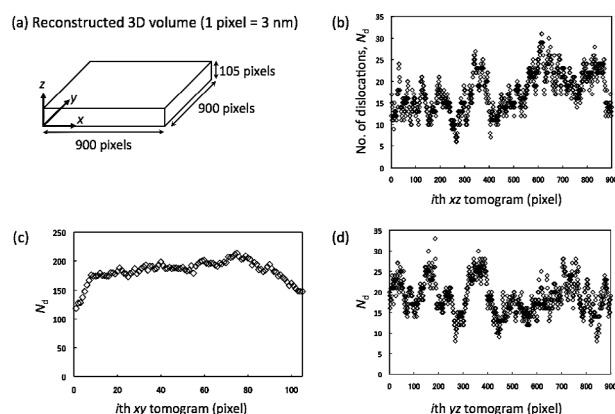


図9 ETにより3D可視化した転位の解析例。⁵³⁾ (Example analysis of dislocations visualized in three dimensions by ET.⁵³⁾) 図4cの3D再構成画像におけるデータサイズ (a), xz断面 (b), xy断面 (c) およびyz断面 (d) における転位の数 N_d 。

図9は、図4のET観察で得た転位の3D画像データの直方体 (a) を、xz断面 (b), xy断面 (c) およびyz断面 (d) でスライスし、それらの各断面 (トモグラム: Tomogram) に写っている転位の数 N_d を数え、スライス数 (ith tomogram) の関数としてプロットしたものである。試料薄膜にほぼ垂直なxz断面 (a) およびyz断面 (d) では、 N_d は5～35の範囲で変動している。一方、試料薄膜にほぼ平行なxy断面 (c) の N_d を見ると、10～80スライス、すなわち試料内部の N_d は他方向の断面と同程度の変動を示しつつ、ほぼ一定値を示している。しかし、0～10および80～105スライスの領域、すなわち試料表面近傍では N_d が明らかに減少している。これは、試料表面部での転位密度の低下を示すものであり、結晶内部領域での N_d の80～70%まで低下していることがわかる。 γ -Feと同じくFCC構造を有し、弾性定数が γ -Feの約1/3であるAlの場合には、薄膜試料における転位密度の減少は γ -Feよりもさらに試料内部から起きていることがわかっている。さらに、置換型の合金元素を添加して固溶強化を図ったAl合金では、この転位密度の減少量が純Alに比べて小さくなることが判明している。

薄膜化が転位に与えるその他の影響として、図10に示すような転位の形態変化が観察された。 α -Feと同じBCC構造を有するMo (弾性定数は α -Feの約1.5倍) の薄膜試料表面 (ほぼ001) 近傍での転位のET観察結果である。試料表面 (Sample surface) に向かって転位線が曲がり、試料表面に対してほぼ垂直となっている。これは、試料表面と転位 (の弾性ひずみ場) の間の引力的相互作用によって転位が曲がったものと考えられ、鏡像力 (Mirror force) の影響として理解される。⁶⁶⁾このように、TEMによる転位観察の問題として以前から指摘されてきた薄膜化の問題は、試料表面近傍での転位密度の低下および転位形態の変化という形で現れていることがわ

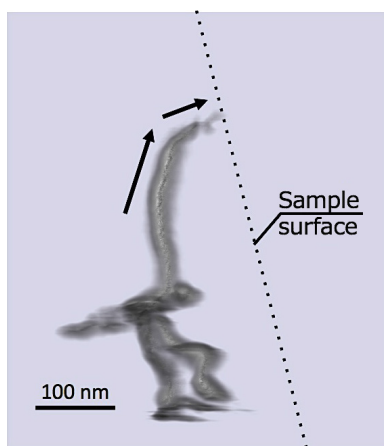


図10 Mo(001)表面近傍の転位の3D再構成画像。(3D reconstructed view of dislocations near a Mo (001) surface.)

かり, ET観察がその実態を明確に可視化した。

3.2.2 鉄鋼材料(強磁性体)における転位のET観察

転位のET観察が活躍する場として期待されている分野の1つに, 鉄鋼材料の分野が挙げられる。鉄鋼材料の用途の多くは構造用部材であり, 強度や変形特性, 加工性などの力学特性が転位と密接にかかわっているため, 転位挙動の理解は意味のあるところと言える。しかし, 鉄鋼材料の約9割は α -Feや α' マルテンサイトといった強磁性相を母相としており, 試料の磁場と対物レンズの磁場および電子線との相互作用により, 強磁性鉄鋼材料のET観察は困難を伴う。具体的には, 試料傾斜に伴い入射電子線および試料からの出射電子線の偏向が起こったり, 像にボケ, ひずみ, 回転および倍率変化が生じたり, 試料自体が変形したりする。こうした現象は, 試料傾斜中に観察対象の形態が変わるのと同等の影響を3D再構成画像に与えることになる。さらに, 回折コントラストを用いたET観察の場合には, 試料傾斜軸上で励起した回折波の回折条件が試料傾斜中に大きく変わってしまい, 転位コントラストが消滅するといった深刻な影響を与える。

試料の磁性の影響を回避するためには, 試料の体積や厚みを減らすことが有効であり, 集束イオンビーム(FIB)などにより試料を極小化すると磁性の影響は劇的に低減される。ただし, FIBサンプルといえども, 対物レンズの強い磁場によって試料が変形・破損する可能性は残る。また, μm スケールで不均一な組織を有することが多い鉄鋼材料の観察においては, 従来の直径3 mmディスク形状試料に電解研磨を施した広い薄膜領域を使って組織解析をすることが望ましい。

そこで, 筆者らは電解研磨で薄膜化した3 mmディスク状試料でET観察を行うための方策を検討してきた。その結果, 電解研磨前の機械研磨の段階で試料厚みを通常の100 μm 以下程度よりもさらに薄い30 μm 程度ま

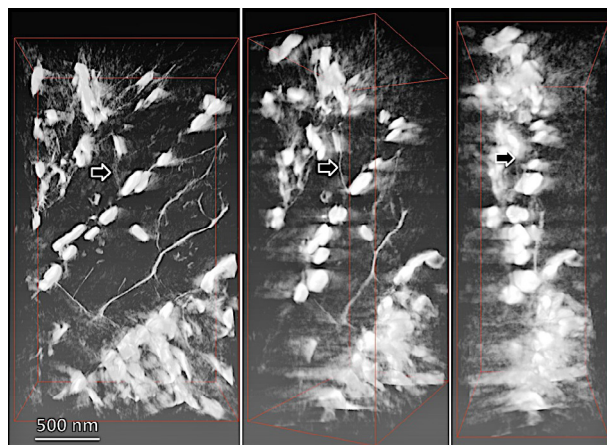


図11 STEM環状暗視野トモグラフィーにより3D可視化したフェライト系耐熱鋼の転位(矢印)と炭化物粒子。(3D views of dislocations (arrow) and carbide particles in ferritic heat-resistant steel visualized by annular dark-field STEM tomography.)

で薄くすることで, 磁性の影響を補正可能な程度に抑え, 3D観察に耐え得る連続傾斜像観察が可能であることがわかってきた。¹⁾ 図11はフェライト系耐熱鋼試料のSTEM連続傾斜暗視野像¹⁾から再構成した3D画像である。 α' マルテンサイトラス境界に析出した炭化物粒子に加えて, 図中矢印で示すような粒内転位を連続傾斜像として捉えることに成功しており, 3D画像においても, 不鮮明ではあるが転位の形態と分布を3Dで確認できる。したがって, 細かな課題は残るものの, 強磁性鉄鋼材料のET観察が汎用レベルにまで高まる可能性を示していると言えるだろう。

4. おわりに

本稿では, 最近のETの現状と, 回折コントラストを用いたET観察, 特に転位の観察への応用について概説した。最後に, 今後の課題や展開について述べる。

- (1) 定量化. ET観察によって明らかにされている3D構造のほとんどは, 観察対象の表面形態であり, 密度分布などの内部情報については, 転位を除いて観察対象となることは現状ではほとんどないと言えるだろう。しかし, CTとは本来, 観察対象の密度分布を可視化するものであり, ET観察における観察対象の3D密度分布の可視化はこれからの課題と言える。これに関連して, Echigoら,⁶⁷⁾ Learyら²⁶⁾ および Yamasakiら²⁰⁾ は, 表面形態だけでなく密度分布まで正しく3D可視化するための手法開発に取り組んでおり, 今後の進展が期待される。
- (2) 高速化・時間分解観察. 前述のように, 連続傾斜像の高速撮影や, それに伴う時間分解3D観察はとても魅力あるトピックと言える。本稿で紹介した転位についても, その3Dダイナミクスを観察するための

手法開発が期待される.^{14)-16), 41)}

- (3) 3D可視化プロセスにおける主観的作業の排除. ET画像データの3D可視化において, 例えば観察対象の表面位置を決める作業は, 多くの場合3D可視化ソフトウェア上で人間の目視による判断に基づいて行われる. つまり, 3D画像データを出力する際のオペレータによる可視化と先見情報を含めた判断の作業がそこに含まれている. これは言い換えると, 3D画像の解析データにおいて, 主観的な3D可視化条件が大きな誤差を生んでいる可能性があることを意味する. こうした主観に頼る部分を排除し, 客観的に3D画像を出力できれば, 従来の2D画像に基づく組織の定量を飛躍的に向上することが可能である. 前述の定量化と関連してETが抱える本質的な課題・可能性と言えるだろう.⁶⁸⁾
- (4) ほかの3Dイメージング手法の発展. X線CT装置やSEM/FIB複合機(スライス・アンド・ビュー: slice-and-view)による3Dイメージングは近年急速に進展しており, 画像の分解能や情報の多彩さでETに肉薄してきている. 例えば, TEM/STEMと同レベルの3D画像分解能を有する転位画像がSEM/FIBスライス・アンド・ビューで得られている.⁶⁹⁾ この手法だと, TEMに比べて奥行き(試料厚み)方向の情報量を圧倒的に増やせる. 3.2.1で述べた試料表面の影響はSEMも同じであると考えられるものの, 目的によってはTEMよりもSEMで転位を3D観察するほうが良いケースも出てくるものと予想される. X線CTについても, 回折コントラストによる多結晶組織の3D可視化が商用機で可能になるなど, TEMでは難しい μm スケールでの3D回折コントラストイメージングで優位に立っている. このような背景から, ETが有効な観察対象はますます絞られてくるものと考えられ, ETの手法開発においては, その応用先を明確に見すえることが今後重要となるであろう.

謝 辞

本稿で紹介した研究の遂行において, 以下の諸氏にご支援賜りました. 清水 真, 吉本健朗, 秋吉竜太郎(九州大学), 宮崎裕也, 権堂貴志(メルビル), Niven Monsegue, Ya Peng Yu(バージニア工科大学). また, 本稿で紹介した研究の一部は, 以下の支援の下で行われました. 科学研究費補助金(#25286027, #22102002, #25102703), JSPS頭脳循環を加速する若手研究者戦略的海外派遣プログラム, JST先端計測分析技術・機器開発プログラム, JFE21世紀財団, 新日鐵住金株式会社, U.S. Department of Energy (DE-FG02-06ER15786), Virginia Tech's Nanoscale Characterization and Fabrication Laboratory. この場を借りてお礼申し上げます.

文 献

- 1) S. Hata, K. Sato, M. Murayama, T. Tsuchiyama and H. Nakashima: *ISIJ International* **55**, 623 (2015).
- 2) 木村耕輔, 松山加苗, 波多 聰, 松村 晶: 日本結晶学会誌 **50**, 314 (2008).
- 3) <http://www.imc2014.com/index.php?page=program/it10>
- 4) S. Van Aert, K. J. Batenburg, M. D. Rossell, R. Erni and G. Van Tendeloo: *Nature* **470**, 374 (2011).
- 5) D. Van Dyck, J. R. Jinschek and F. -R. Chen: *Nature* **486**, 243 (2012).
- 6) B. Goris, S. Bals, W. Van den Broek, E. Carbo-Argibay, S. Gomez-Grana, L. M. Liz-Marzan and G. Van Tendeloo: *Nature Mater.* **11**, 930 (2012).
- 7) B. Goris, A. De Backer, S. Van Art, S. Gomez-Grana, L. M. Liz-Marzan, G. Van Tendeloo and S. Bals: *Nano Lett.* **13**, 4236 (2013).
- 8) M. C. Scott, C. -C. Chen, M. Mecklenburg, C. Zhu, R. Xu, P. Ercius, U. Dahmen, B. C. Regan and J. Miao: *Nature* **483**, 444 (2012).
- 9) C. -C. Chen, C. Zhu, E. R. White, C. -Y. Chiu, M. C. Scott, B. C. Regan, L. D. Marks, Y. Huang and J. Miao: *Nature* **496**, 74 (2013).
- 10) P. Rez and M. M. J. Treacy: *Nature* **503**, E1 (2013).
- 11) <http://microscopy.cz/proceedings.html>
- 12) A. Kobler, A. Kashiwar, H. Hahn and C. Kubel: *Ultramicrosc.* **128**, 68 (2013).
- 13) O. -H. Kwon and A. H. Zewail: *Science* **328**, 1668 (2010).
- 14) J. Kacher and I. M. Robertson: *Acta Mater.* **60**, 6657 (2012).
- 15) G. S. Liu, S. D. House, J. Kacher, M. Tanaka, K. Higashida and I. M. Robertson: *Mater. Characterization* **87**, 1 (2014).
- 16) K. Sato, H. Miyazaki, T. Gondo, S. Miyazaki, M. Murayama and S. Hata: *Microsc.*, in press.
- 17) Z. Saghi, D. J. Holland, R. Leary, A. Falqui, G. Bertoni, A. J. Sederman, L. F. Gladden and P. A. Midgley: *Nano Lett.* **11**, 4666 (2011).
- 18) B. Goris, W. Van den Broek, K. J. Batenburg, H. H. Mezerji and S. Bals: *Ultramicrosc.* **113**, 120 (2012).
- 19) N. Monsegue, X. Jin, T. Echigo, G. Wang and M. Murayama: *Microsc. Microanal.* **188**, 1362 (2012).
- 20) J. Yamasaki, M. Mutoh, S. Ohta, S. Yuasa, S. Arai, K. Sasaki and N. Tanaka: *Microsc.* **63**, 345 (2014).
- 21) 日本医用工学会ハンドブック編集委員会(編): 医用画像工学ハンドブック, 日本医用画像工学会, 77 (2012).
- 22) D. L. Donoho: *IEEE Trans. Inf. Theory* **52**, 1289 (2006).
- 23) E. J. Candes, J. Romberg and T. Tao: *IEEE Trans. Inf. Theory* **52**, 489 (2006).
- 24) M. Li, H. Yang and H. Kudo: *Phys. Med. Biol.* **47**, 2599 (2002).
- 25) 大森広崇, 工藤博幸, 鈴木大三: 信学技報 **M12012-123**, 317 (2013).
- 26) R. Leary, Z. Saghi, P. A. Midgley and D. J. Holland: *Ultramicrosc.* **131**, 70 (2013).
- 27) <http://www.jst.go.jp/pr/announce/20141014/index.html>
- 28) M. Shirai, K. Tsumori, M. Kutsuwada, K. Yasuda and S. Matsumura: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Res.* **B267**, 1787 (2009).
- 29) 波多 聰, 木村耕輔, 光原昌寿, 田中將己, 宮崎裕也, 高 紅葉, 松山加苗, 松村 晶, 東田賢二, 池田賢一, 中島英治, 森谷智一, 土井 稔: ふえらむ(日本鉄鋼協会会報) **13**, 719 (2008).
- 30) 田中將己, 東田賢二, 金子賢治, 光原昌寿, 波多 聰: 顕微鏡(日本顕微鏡学会会報) **45**, 103 (2010).
- 31) 波多 聰, 光原昌寿, 田中將己, 宮崎裕也, 池田賢一, 金子賢治, 中島英治, 東田賢二, 松村 晶: まてりあ(日本金属学会会報) **49**, 274 (2010).
- 32) T. M. Pollok and R. LeSar: *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.* **17**, 10 (2013).

- 33) J. S. Barnard, J. Sharp, J. R. Tong and P. A. Midgley: *Science* **313**, 319 (2006).
- 34) J. S. Barnard, J. Sharp, J. R. Tong and P. A. Midgley: *Philos. Mag.* **86**, 4901 (2006).
- 35) J. H. Sharp, J. S. Barnard, K. Kaneko, K. Higashida and P. A. Midgley: *J. Phys.: Conf. Series* **126**, 012013 (2008).
- 36) J. S. Barnard, A. S. Eggman, J. Sharp, T. A. White and P. A. Midgley: *Philos. Mag.* **90**, 4711 (2010).
- 37) J. Kacher, G. S. Liu and I. M. Robertson: *Scripta Mater.* **64**, 677 (2011).
- 38) J. Kacher, G. S. Liu and I. M. Robertson: *Micron* **43**, 1099 (2012).
- 39) J. Kacher, B. Cui and I. M. Robertson: *J. Mater. Res.* **30**, 1202 (2015).
- 40) J. Kacher and I. M. Robertson: *Philos. Mag.* **94**, 814 (2014).
- 41) J. Kacher, B. P. Eftink, B. Cui and I. M. Robertson: *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.* **18**, 227 (2014).
- 42) M. Tanaka, K. Higashida, K. Kaneko, S. Hata and M. Mitsuahara: *Scripta Mater.* **59**, 901 (2008).
- 43) M. Tanaka, M. Honda, M. Mitsuahara, S. Hata, K. Kaneko and K. Higashida: *Mater. Trans.* **49**, 1953 (2008).
- 44) S. Sadamatsu, M. Tanaka, M. Honda and K. Higashida: *J. Phys.: Conf. Series* **240**, 012142 (2010).
- 45) M. Tanaka, K. Higashida, S. Sadamatsu and H. Nakamura: *J. Electron Microsc.* **59**, S55 (2010).
- 46) M. Tanaka, G. S. Liu, T. Kishida, K. Higashida and I. M. Robertson: *J. Mater. Res.* **25**, 2292 (2010).
- 47) M. Tanaka, S. Sadamatsu, H. Nakamura and K. Higashida: *Mater. Trans.* **52**, 352 (2011).
- 48) M. Tanaka, S. Sadamatsu, G. L. Liu, H. Nakamura, K. Higashida and I. M. Robertson: *J. Mater. Res.* **26**, 508 (2011).
- 49) D. J. H. Cockayne, I. L. F. Ray and M. J. Whelan: *Philos. Mag.* **20**, 1265 (1969).
- 50) T. Kaneko, H. Nishioka, T. Nishi and H. Jinnai: *J. Electron Microsc.* **54**, 437 (2005).
- 51) P. J. Phillips, M. J. Mills and M. De Graef: *Philos. Mag.* **91**, 2081 (2011).
- 52) P. J. Phillips, M. C. Brandes, M. J. Mills and M. De Graef: *Ultramicrosc.* **111**, 1483 (2011).
- 53) S. Hata, H. Miyazaki, S. Miyazaki, M. Mitsuahara, M. Tanaka, K. Kaneko, K. Higashida, K. Ikeda, H. Nakashima, S. Matsumura, J. S. Barnard, J. H. Sharp and P. A. Midgley: *Ultramicrosc.* **111**, 1168 (2011).
- 54) M. Mitsuahara, S. Hata, K. Ikeda, H. Nakashima, M. Tanaka and K. Higashida: *Proc. 31st Riso International Symposium on Materials Science: Challenges in materials science and possibilities in 3D and 4D characterization techniques*, Eds. N. Hansen, D. J. Jensen, S. F. Nielsen, H. F. Poulsen and B. Ralph, Riso National Laboratory for Sustainable Energy, Technical University of Denmark, 353 (2010).
- 55) N. Shibata, Y. Kohno, S. D. Findlay, H. Sawada, Y. Kondo and Y. Ikuhara: *Microsc.* **59**, 473 (2010).
- 56) Y. Nakada, K. Kuroda, T. Kamino, S. Arai, C. Morita and T. Imura: *J. Electron Microsc.* **34**, 430 (1985).
- 57) Y. Miyajima, S. Komatsu, M. Mitsuahara, S. Hata, H. Nakashima and N. Tsuji: *Philos. Mag.* **90**, 4475 (2010).
- 58) Y. Miyajima, M. Mitsuahara, S. Hata, H. Nakashima and N. Tsuji: *Mater. Sci. Eng.* **A528**, 776 (2010).
- 59) 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**, 33 (2009).
- 60) P. J. Phillips, M. De Graef, L. Kovarik, A. Agrawal, W. Windl and M. J. Mills: *Ultramicrosc.* **116**, 47 (2012).
- 61) K. Kimura, S. Hata, S. Matsumura and T. Horiuchi: *J. Electron Microsc.* **54**, 373 (2005).
- 62) <http://www.melbuild.com/>
- 63) K. Misumi, K. Kaneko, T. Nishiyama, T. Maeda, K. Yamada, K. Ikeda, M. Kikuchi, K. Takata, M. Saga and K. Ushioda: *J. Alloys Comp.* **600**, 29 (2014).
- 64) H. Idrissi, S. Turner, M. Mitsuahara, B. Wang, S. Hata, M. Coulombier, J. -P. Raskin, T. Pardoen, G. Van Tendeloo and D. Schryvers: *Microsc. Microanal.* **17**, 983 (2011).
- 65) R. Akiyoshi, K. Ikeda, M. Mitsuahara, S. Hata, H. Nakashima, K. Takata, M. Saga, K. Ushioda, K. Kaneko and M. Kikuchi: *Proc. the 13th International Conf. of Aluminum Alloys (ICAA13)*, John Wiley & Sons, England, 1229 (2012).
- 66) 加藤雅治: 入門 転位論, 裳華房 (1999).
- 67) T. Echigo, N. Monsegue, D. M. Aruguete, M. Murayama and M. F. Hochella, Jr.: *Am. Mineral.* **98**, 154 (2013).
- 68) N. Monsegue, W. T. Reynolds Jr., J. A. Hawk and M. Murayama: *Metall. Mater. Trans.* **45A**, 3708 (2014).
- 69) S. Yamasaki, M. Mitsuahara, K. Ikeda, S. Hata and H. Nakashima: *Scripta Mater.* **101**, 80 (2015).

プロフィール

波多 聰 Satoshi HATA

九州大学大学院総合理工学研究院

Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University

〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1

6-1 Kasugakoen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan

光原昌寿 Masatoshi MITSUOHARA

Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University

〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1

6-1 Kasugakoen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan

中島英治 Hideharu NAKASHIMA

Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University

〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1

6-1 Kasugakoen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan

池田賢一 Ken-ichi IKEDA

北海道大学大学院工学研究院

Faculty of Engineering, Hokkaido University

〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8

Kita13, Nishi8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan

佐藤和久 Kazuhisa SATO

大阪大学超高压電子顕微鏡センター

Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘7-1

7-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan

村山光宏 Mitsuhiro MURAYAMA

バージニア工科大学材料工学科

Department of Materials Science and Engineering, Virginia Tech

Blacksburg, VA 24061, USA

工藤博幸 Hiroyuki KUDO

筑波大学システム情報系

Faculty of Engineering, Information and Systems, University of Tsukuba

〒305-8573 茨城県つくば市天王台1-1-1

1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

宮崎伸介 Shinsuke MIYAZAKI

(株)メルビル

Mel-Build Corporation

〒819-0052 福岡県福岡市西区下山門3-1-15

3-1-15 Shimoyamato, Nishi-ku, Fukuoka 819-0052, Japan

古河弘光 Hiromitsu FURUKAWA

(株)システムインフロンティア

System In Frontier Inc.

〒190-0012 東京都立川市曙町2-8-3新鈴春ビル4F

4F Shinsuzuharu Bldg., 2-8-3 Akebono-cho, Tachikawa, Tokyo 190-0012, Japan