



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	電子線トモグラフィーによる格子欠陥の3次元可視化
Author(s)	波多, 聡; 光原, 昌寿; 田中, 將己 他
Citation	まてりあ, 49(6), 274-279 https://doi.org/10.2320/materia.49.274
Issue Date	2010-06
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75570
Type	journal article
File Information	materia 49(6) 274.pdf



電子線トモグラフィーによる 格子欠陥の3次元可視化

波多 聰¹⁾ 光原 昌寿²⁾ 田中 將己¹⁾
宮崎 裕也^{***} 池田 賢一²⁾ 金子 賢治²⁾
中島 英治³⁾ 東田 賢二³⁾ 松村 晶³⁾

1. はじめに

X線CT(computed tomography: コンピューター断層撮影法)の原理を透過電子顕微鏡(TEM: transmission electron microscope)に応用した電子線トモグラフィーは、物質のナノ構造を3次元で観察・解析する方法として、また、人間の直感に訴える新しいナノ構造可視化技術として、様々な材料への応用が進んできている。電子線トモグラフィーについては本誌で既に解説がなされており⁽¹⁾、本稿ではその後の進展として、結晶内部の格子欠陥を3次元可視化する取り組みを紹介する。

2. 電子線トモグラフィーとTEM回折コントラスト

電子線トモグラフィーでは、TEM像が投影要件(projection requirement⁽²⁾)を満足していることが前提とされる。これは、TEM明視野像を例にとると、厚い試料ほど、また、質量や密度の大きい試料ほど入射電子の多くが散乱される結果、明視野像が暗くなることを意味し、いわゆる、質量・厚み(mass-thickness)コントラストに対応する。非晶質試料の場合には投影要件は満足されるものと考えられるが、回折コントラストを生じる結晶性試料のTEM像では事情が異なる。加速電圧200 kV程度での低次回折波の回折角は 0.1° のオーダーなので、TEM内で試料を 1° 傾けるだけでも回折条

件の変化は大きいものとなる。この回折条件の変化のために、試料の厚みや質量が一定でもTEM像強度が大きく変化してしまう。また、回折条件が一定に保たれていても、等厚干渉縞に代表される動力学的回折コントラストが、特に、晶帯軸入射条件において避けられない。これらの影響で投影要件が満たされなくなることを避けるために、結晶性試料のトモグラフィー観察では、回折コントラストの急激な変化が現れにくい観察法、例えば、高角度環状暗視野走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM: high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy)を用いることが多い⁽²⁾。

一方、筆者らは電子線トモグラフィーの適用範囲の拡大を目指して、回折コントラストでのみ可視化できる格子欠陥、例えば、転位、積層欠陥および合金ドメイン構造における逆位相境界などの3次元観察の可能性を追求している⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。以下では、3次元画像の質の向上に成功している転位(線状格子欠陥)の電子線トモグラフィー観察について主に述べる。

3. 格子欠陥の連続傾斜像の取得方法

電子線トモグラフィーでは、試料を少しずつ傾斜しながら同一視野で何枚もの像を撮影する。これを連続傾斜像(tilt series)という。通常の薄膜試料の場合、試料の傾斜角度範囲を $\pm 60^\circ \sim \pm 80^\circ$ 、傾斜ステップを $1^\circ \sim 2^\circ$ とすることが多い。格子欠陥の連続傾斜像の撮影方法はステレオ観察のそれと似

* 九州大学大学院総合理工学研究院; 1)准教授 2)助教 3)教授(〒816-8580 春日市春日公園6-1)

** 九州大学大学院工学研究院; 1)助教 2)准教授 3)教授

*** メルビル; 技術部

Three-dimensional Visualization of Lattice Defects by Electron Tomography; Satoshi Hata*, Masatoshi Mitsuhashi*, Masaki Tanaka**, Hiroya Miyazaki***, Ken-ichi Ikeda*, Kenji Kaneko**, Hideharu Nakashima*, Kenji Higashida**, Syo Matsumura** (*Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga. **Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka. ***Mel-Build, Fukuoka)

Keywords: electron tomography, lattice defect, dislocation, transmission electron microscopy (TEM), scanning transmission electron microscopy (STEM), three dimensions, dual-axis tomography

2010年4月7日受理

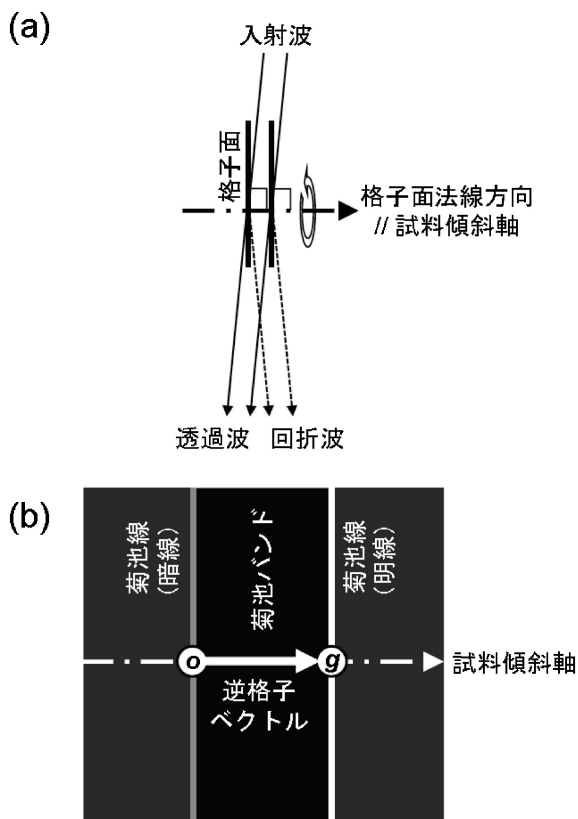


図1 格子欠陥の連続傾斜像を取得するための試料と試料傾斜軸の関係。(a)回折波を生じている格子面の法線方向と試料傾斜軸が平行となるようにすれば、試料傾斜しても回折条件が一定に保たれる。(b)(a)の条件が満たされているときの回折図形の一例を示す模式図。回折波の逆格子ベクトル g が試料傾斜軸と平行になっている。回折条件は g の2波励起条件。

ている。すなわち、見たい格子欠陥の変位ベクトル(例えば、転位の場合にはバーガースベクトル)と直交しない方向の回折波を励起させ、その回折条件を一定に保ったまま試料を傾斜しつつ、撮像する。この回折条件が試料傾斜とともに変わってしまうと、格子欠陥のコントラストが現れる位置や強度分布が変化してしまう。これは、前述の投影要件を満たさないことと同様に、3次元画像の像質低下を招く⁽⁷⁾。

そこで、図1(a)に示すように、回折波を生じている格子面の法線方向を試料傾斜軸と平行にする。こうすれば、試料傾斜に伴う像強度変化の少ない格子欠陥の連続傾斜像が得られる。実際の作業では、図1(b)のように、回折図形を見ながら、回折波の逆格子ベクトル g と試料傾斜軸がどの試料傾斜角度でも平行となるように試料の向きを調整する。調整がうまくいっているかどうかは、菊池線の動きを見るとわかり易い。すなわち、 g と試料傾斜軸の平行度が十分でないときには、試料傾斜とともに g の方向が試料傾斜軸から外れ、菊池線が回転する。よほど入念に TEM 試料作製を行わない限り、このような結晶方位合わせの作業には2軸傾斜機構および回転ステージが備わった試料ホルダーが必要であ

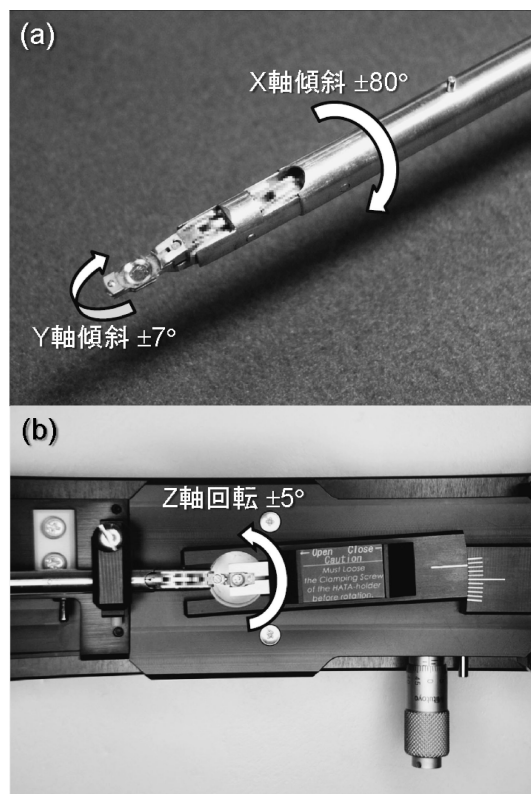


図2 高傾斜3軸試料ホルダー⁽⁸⁾。(a) $\pm 80^\circ$ までのX軸試料傾斜角度範囲を確保しつつ、 $\pm 7^\circ$ までのY軸傾斜が可能な新しい二軸傾斜機構。(b)専用の試料ホルダー台を用いて $\pm 5^\circ$ までの範囲で0.01°刻みの試料ステージ回転が可能。

る。市販のトモグラフィー対応ホルダーにそのような機能を有したものはなかったため、筆者らは図2に示すような専用の試料ホルダーを開発した⁽⁸⁾⁽⁹⁾。汎用の対物レンズポールピースの仕様であれば(例えば、FEI社のSuper Twinタイプ)、 $\pm 80^\circ$ までのX軸傾斜を確保しつつ、それと垂直なY軸傾斜が $\pm 7^\circ$ まで、試料ステージの回転が $\pm 5^\circ$ まで可能である。

更に、回折条件を精密に調整する場合には、入射電子線の傾斜機能を用いる⁽³⁾。図1(b)では g の2波励起条件の場合を示しているが、格子欠陥の高分解能観察に用いられる弱ビーム(weak beam)条件で行う場合には、高次の回折波(例えば $3g$)を励起させて低次の回折波(例えば g)を対物絞りで選択し、暗視野像観察することになる。

4. 先行研究

電子線トモグラフィーによる格子欠陥の3次元観察を最初に報告したのは英国ケンブリッジ大学 Midgley 教授のグループである⁽¹⁰⁾。彼らは、TEM 弱ビーム暗視野法と電子線トモグラフィーを組み合わせ、六方晶系 GaN 結晶中の転位組織の3次元可視化に成功した。2006年に発表された原著論文⁽⁷⁾には、転位の3次元観察に関する歴史的背景(X

線トモグラフィー, ステレオ観察法), 電子線トモグラフィーで転位を観察する意義(高転位密度組織の3次元可視化, 任意の方向からの観察), 実験上の諸因子(試料厚みに依存した振動コントラスト, 転位のひずみ場の異方性, 試料傾斜に伴う回折条件のずれ, 試料傾斜角度の不足⁽²⁾, 試料傾斜軸のずれ⁽²⁾)が3次元再構成画像に及ぼす影響, ステレオ観察法との試料厚み方向の分解能比較, などについて述べられており, この3次元転位観察法を確立させようとする意志が伺える。

筆者らは2005年の夏に Midgley 教授と面会する機会を得て, 上記の研究成果⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾を目にした。3次元再構成された転位像は, GaN 結晶成長時の転位の発生と転位組織の発達に関する重要な知見を含んでいた。同時に, この3次元観察法の確立のために克服すべき2つの課題を示していた。1つは, 図1で述べた試料傾斜軸と回折条件の精密調整が行えるトモグラフィー用試料ホルダーが当時なかったこと, もう1つは, 転位線以外の強い回折コントラスト(等厚干渉縞など)を除く画像処理が必要なために, 3次元再構成画像の取得に多大な労力を要していたことである。前者の課題については, 図2の高傾斜3軸試料ホルダーの開発で克服できるようになった。後者の回折コントラストの問題に対しては, 以下に述べる STEM の利用により, 画像処理なしでも明瞭な3次元転位像が得られることがわかってきた⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。

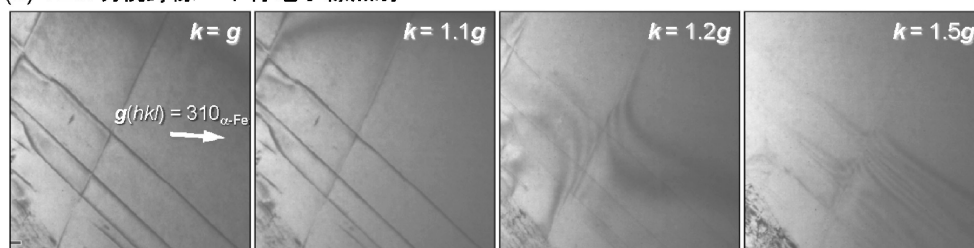
5. 格子欠陥の STEM 像

収束角 3 mrad 程度以下の平行電子線を基本とする TEM の照射系に対して, STEM の照射系は小さいプローブ径と大きな電流量を両立させるために, 収束角を 5 mrad~数十 mrad とした収束電子線照射系に設定されることが多い。こ

の STEM の収束電子線照射は, 転位のトモグラフィー観察に有利である。図3はフェライト(α -Fe)中の転位の TEM 明視野像(a)と STEM 明視野像(収束角 7.5 mrad = 6.0 nm⁻¹)(b)である。回折波 $g(hkl) = 310_{\alpha\text{-Fe}}$ (加速電圧 200 kV での回折角 13.9 mrad = 11.1 nm⁻¹)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回折条件をずらしていったときの像変化を比較している。励起誤差が小さいうちは($k=g, 1.1g$), TEM 像(a)の方が転位線のコントラストが高い。ところが, 励起誤差が大きくなると($k=1.2g, 1.5g$), TEM 像(a)では急激に転位線のコントラストが低下するのに対して, STEM 像(b)では転位線が見え続けている。しかも, 3次元再構成で問題となる転位線以外の回折コントラストが, STEM だと圧倒的に弱い。高密度の転位や結晶粒界などを含む薄膜試料では, 局所的な結晶方位の変化は避けられないことが多く, 広範囲の3次元観察は容易ではない。こうした試料に対して, 図3(b)の STEM 像における回折条件鈍感性はきわめて有効である。

図4は, オーステナイト系ステンレス鋼の同一視野を TEM(a)および STEM(b)で観察した例である⁽¹³⁾。TEM 像(a)では縦縞状の等厚干渉縞が観察されるとともに, 無数の斑点状コントラストが試料全面に見られる。これらは, イオン研磨により試料がくさび型に薄膜化されていること, および試料表面に転位ループ等の格子欠陥が形成されていることが原因である。一方, STEM 像(b)では等厚干渉縞が見えなくなっているとともに, 斑点状の格子欠陥コントラストのサイズが小さく, かつ弱くなっている。その結果, 矢印で示した試料内部のものと思われる転位が STEM 像(b)では明瞭に確認することができる。これも, 結晶内部の転位を見るのに収束電子線照射の STEM が有効であることを示す一例であり, 前述の Midgley 教授のグループも STEM でのトモグ

(a) TEM明視野像：平行電子線照射



(b) STEM明視野像：収束電子線照射

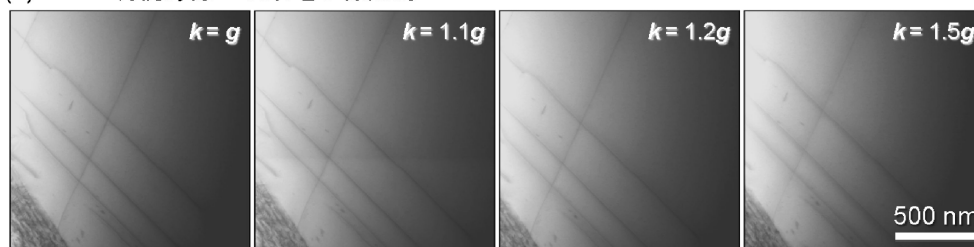


図3 TEM 明視野法(a)と STEM 明視野法(b)で撮影したフェライト(α -Fe)中の転位像における回折条件依存性の比較。 $g(hkl) = 310_{\alpha\text{-Fe}}$ の2波励起条件($k=g$, k は散乱ベクトル)から励起誤差が正の方向に徐々に回折条件をずらしている。

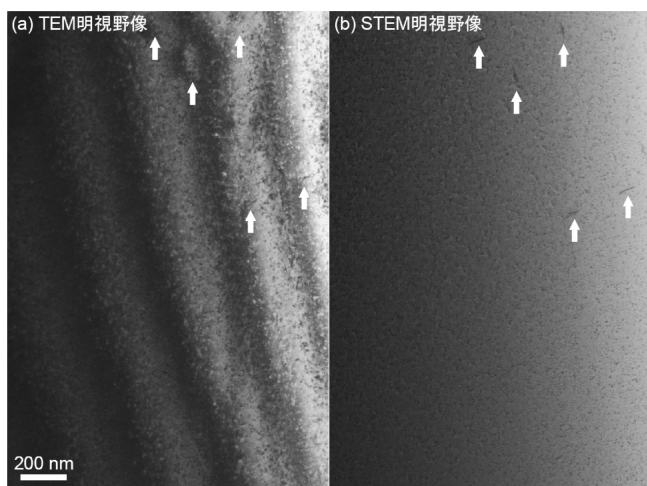


図4 TEM明視野法(a)とSTEM明視野法(b)で撮影したオーステナイト系ステンレス鋼の転位像の比較⁽¹³⁾。等厚干渉縞やイオン研磨による試料表面の格子欠陥のコントラストがSTEM像(b)では弱いために、転位線(矢印)が明瞭に観察されている。

ラフィー観察の有効性を提案している⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。結像における相反定理⁽¹⁴⁾に基づけば、電子線を斜めから円錐状に入射するホローコーン(空洞円錐)照射TEM像でも、収束電子線照射のSTEMと同様の特徴を有する転位像が得られることが期待される。実際に、母相のひずみコントラストが弱く、広視野にわたって明瞭に転位が観察される像が、ホローコーン照射TEMで得られることを筆者らは確認しており、トモグラフィ観察への適用を検討している。同時に、このような収束電子線照射での格子欠陥像の理論的検討も、3次元画像の信頼性の観点から今後なされるべきであろう。

6. 転位の電子線トモグラフィ観察

以上の格子欠陥観察法の検討結果を基に、転位のSTEMトモグラフィ観察を実施した例を図5に示す。試料は、図4と同じオーステナイト系ステンレス鋼に、室温で5%の圧縮変形を加えたものである。まず、試料傾斜軸と回折条件を調整する。図5(a)に示すように、ここでは試料傾斜軸を γ -Feの $[100]$ 方向とし、 $hkl=200$ 回折波の2波励起条件が $\pm 70^\circ$ の試料傾斜角度範囲で保たれるように、試料の向きもしくは電子線入射方位を調整する。具体的には、200回折波と000透過波の間に暗い帯状に見える菊池バンドの位置が、試料傾斜をしても動かなくなるように調整する。なお、この回折図形から、試料傾斜角度と電子線入射方位の関係を調べておくことは重要である。なぜなら、この情報を基に3次元再構成画像における結晶方位を決定することになるからである。

図5(a)の回折条件で 2° の試料傾斜ごとに撮影したSTEM明視野像の一部を図5(b)に示す。各像の右下から左上に向かって試料が厚くなっているが、等厚干渉縞は観察されず、転位線がどの角度でも明瞭に観察されている。試料傾斜角度

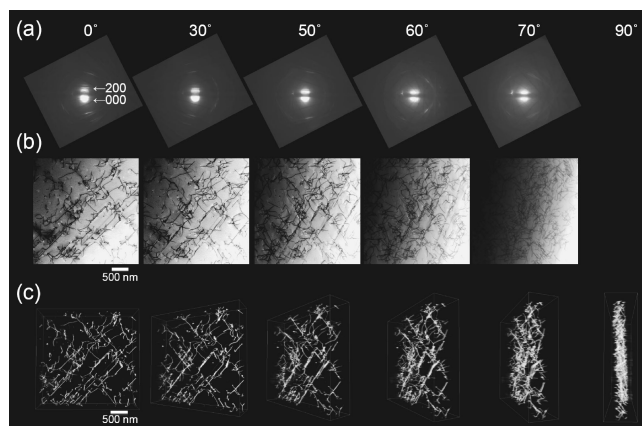


図5 オーステナイト系ステンレス鋼のSTEMトモグラフィ観察の例。(a) $g(hkl)=200_{\gamma\text{-Fe}}$ の2波励起条件で撮影した連続傾斜電子回折図形の一部。図中の数値は試料傾斜角度。(b) (a)の各回折条件で撮影した転位の連続傾斜STEM明視野像の一部。(c) (b)の連続傾斜像から再構成した3次元転位像を、(a)や(b)と同様の方向から見たもの

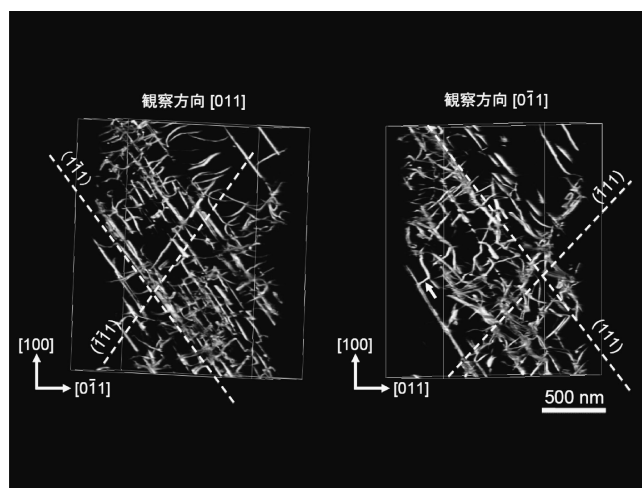


図6 直交する $[011]$ および $[0\bar{1}1]$ 方向から見た図5(c)の3次元再構成像。 $\{111\}$ すべり面上の転位が直線状に観察されている。異なるすべり面間を移動する転位も見られる(矢印)。

によって転位線が湾曲したり直線状に見えたりするのは、転位の多くがすべり面 $\{111\}$ 上で活動していることによる。当然ながら、こうした連続傾斜像の中から2枚を取り出せば、いわゆるステレオ観察が行えることになる。

これらの連続傾斜像から、逐次反復再構成法(SIRT: simultaneous iterative reconstruction technique)⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾で構成した転位の3次元画像が図5(c)である。転位線の位置は元のSTEM像(b)とよく対応しており、通常の観察では見ることができない試料傾斜角 90° に相当する方向からも転位線を明瞭に観察できている。また、電子線トモグラフィの利点の1つとして、試料のおおよその厚みがわかる。この場合、厚いところで300 nm程度である。

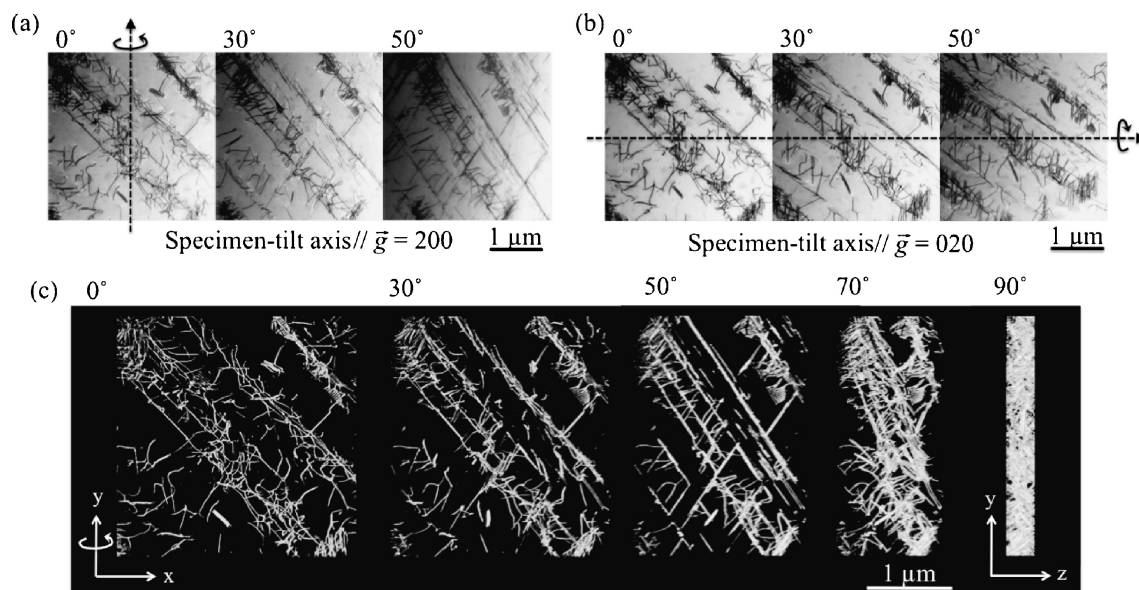


図7 2軸傾斜トモグラフィーによるオーステナイト系ステンレス鋼中の転位組織の3次元観察⁽¹⁷⁾。[100]軸傾斜の $g=200$ 励起(a)および[010]軸傾斜の $g=020$ 励起(b)の条件でそれぞれ連続傾斜像を撮影し、2組の連続傾斜像データを用いて3次元画像を再構成している(c)。再構成された3次元領域に含まれる全ての転位が明瞭に可視化されている。

図6は、[100]方向を共通回転軸にして、直交する[011]および[0 $\bar{1}$ 1]方向から図5(c)の3次元転位像を見たものである。このような種々の方向からの観察を行うことにより、各転位がどのすべり面上にあるかを明確に決めることができる。また、転位線が途中で異なる{111}すべり面に移っているもの(図中矢印)も認められる。その他、通常のTEM暗視野像観察と組み合わせれば、バーガースベクトルや刃状・らせん転位の区別などを含めた詳細な3次元転位構造解析が可能である⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

上記の1軸傾斜の観察では、励起した回折波 g と直交するバーガースベクトルの転位は見えない可能性がある。そこで、同一視野で試料傾斜軸を変えて連続傾斜像観察を2度行ことにより、図7に示すように、観察視野中の全ての転位を3次元可視化できる⁽¹⁷⁾。まず、なるべく無傾斜に近い状態で晶帯軸入射となる視野をさがす。図7では、オーステナイト系ステンレス鋼での[001]入射条件を得ている。次に、平行でない2つの試料傾斜軸を用いて、同一視野から2組の連続傾斜像を取得する。ここでは、[100]方向を1つ目の試料傾斜軸にとり(a)、200回折波を試料傾斜軸上で2波励起条件に合わせて連続傾斜STEM明視野像を撮影している。その後、試料ステージ上で試料を90°回転して[010]方向に試料傾斜軸を合わせ(b)、020回折波を励起させながら同一視野で連続傾斜像を撮影している。最後に、これら2組の連続傾斜像を用いて再構成演算処理を行い、観察視野中の全ての転位を3次元で可視化している(c)。この2軸傾斜トモグラフィー(dual-axis tomography)⁽¹⁶⁾では、薄膜試料を $\pm 90^\circ$ まで傾斜できないことによる投影情報の欠落量が減るために、試料厚み(z)方向の3次元再構成像のボケ⁽²⁾が改善されている。

図7の3次元データ空間内での転位線の全長は0.14 mm、転位密度は $4.0 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ と算出された⁽¹⁷⁾。従来の2次元画像から転位密度を算出するラインインターセプト法などでは、試料膜厚や転位線の異方性が算出値に影響する場合があるので注意が必要であるが、3次元データの場合にはそのような不確定要素がない。また、3次元データでは試料内部の転位密度分布も評価できる。例えば、図7に示したオーステナイト系ステンレス鋼では、{001}面を薄膜表面にもつ場合、試料表面近傍で最大20~30%の転位密度低下が起こっていることが観察されている。薄膜化による構造緩和への懸念は、TEMによる微細構造解析において常に付きまとう問題であるが、電子線トモグラフィー観察により、こうした問題も明らかになるものと期待される。

7. おわりに

本稿では、先端的電子顕微鏡法の1つである電子線トモグラフィーを格子欠陥、特に、転位の3次元観察に応用した研究成果を紹介した。英国で行われた世界初の転位の電子顕微鏡観察は、今から約半世紀前にさかのぼる⁽¹⁸⁾。この成功は、その後の転位論、ひいては金属学の発展に大いに貢献した。現在でも、転位観察の主役は電子顕微鏡である。その幅広い機能性や高い空間分解能を駆使した多彩な観察技術が格子欠陥研究の進展を担っており⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、電子線トモグラフィーもその1つに位置づけられる。

電子線トモグラフィーによる格子欠陥の3次元観察技術に関して、次のような展開が考えられる。

(i) 超高圧電子顕微鏡の利用：電子線トモグラフィーはX線トモグラフィーなどと比べて、薄膜試料であることに

