

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19310071

研究課題名 (和文) 球面収差補正 STEM-EELS による界面・欠陥近傍の局所状態解析

研究課題名 (英文) Local state analysis of interfaces and defect regions by spherical aberration corrected STEM-EELS

研究代表者

倉田 博基 (KURATA HIROKI)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：50186491

研究成果の概要 (和文)：球面収差補正された高性能走査型透過電子顕微鏡に電子エネルギー損失分光法を複合した手法を用いて、結晶性試料を原子分解能レベルで局所状態解析する新しい位置分解スペクトル法を開発した。それにより、遷移金属酸化物中の局所領域から構造歪みに起因する電子状態変化を検出することに成功した。また、エピタキシャル成長した薄膜の基板との界面近傍における構造を明らかにし、構造不整に伴う電子構造や組成の局所変化を解明した。

研究成果の概要 (英文)：New spatial-resolved spectroscopy analyzing local state of crystal materials has been developed by combining electron energy-loss spectroscopy with spherical aberration corrected scanning transmission electron microscopy. Using this method, we successfully detected the change of electronic structure arising from structural deformation in local area of transition metal oxides. The local changes of electronic structure and chemical composition of epitaxial thin films grown on single crystal substrates as well as the structures in the vicinity of interfaces have been analyzed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2008 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	12,200,000	3,660,000	15,860,000

研究分野：結晶化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：電子顕微鏡、球面収差補正、電子エネルギー損失スペクトル、界面、欠陥

## 1. 研究開始当初の背景

近年、デバイス開発の微細化に伴いサイズの縮小化、ヘテロ界面の形成とそれに伴う構造欠陥の生成はデバイスの特性や機能を左右する重要な因子として広く認識されてい

る。特に、ナノメートルサイズに微細化した構造体では、その界面や欠陥の構造を原子分解能レベルで解析・可視化すると同時に、その構造決定された局所領域で組成分析や電子状態解析を行える手法の確立が強く望ま

れている。そのなかで、透過電子顕微鏡の果たす役割は大きくなっており、特に固体内界面や欠陥構造を直接観察できる機能は、局所状態分析へと拡張する際の重要な利点になっている。本研究では、球面収差補正された走査型透過電子顕微鏡 (STEM) と電子エネルギー損失スペクトル (EELS) を複合した手法に高輝度電子銃を導入し、より高度化された手法を適用することで、局所領域の状態分析の新たな展開に挑戦した。

## 2. 研究の目的

(1) 結晶性固体中を伝播する電子プローブのチャネリング現象や Debye-Waller 因子の違いによる原子分解能 STEM 像コントラストの影響を像シミュレーション結果と対比させながら、STEM 像形成の詳細を明らかにすることを目的とした。

(2) STEM 暗視野結像法を併用しながら、界面・欠陥近傍の場所に依存した EELS (内殻電子励起スペクトル) を計測し、局所領域の化学結合や電子構造に関する情報を取得し、原子配列構造の乱れとの対応を明らかにする。特に、局所構造変化に起因するスペクトルの微細な変化を実験的に検討する。また、高い空間分解能で位置分解スペクトルを計測するための条件を明らかにする。

(3) 内殻電子励起スペクトルの吸収端近傍に現れる微細構造 (ELNES) を解析する必要がある。本研究では、第一原理バンド計算法の有効性を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) 球面収差補正された STEM を使い、高角度に散乱された電子を円環状の検出器で取り込む HAADF 法により原子分解能像を取得し、局所構造を解析する (図 1)。また、動力学的回折理論に基づくマルチスライス法を適用し、HAADF 像のシミュレーションを行い、像コントラストの定量的解釈を行う。

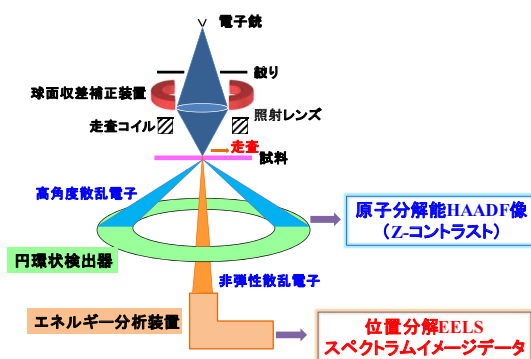


図 1 STEM-EELS 法の概略図

(2) HAADF 像を観察しながら小角散乱領域の電子のエネルギー分析を行い、位置分解 EELS スペクトルを計測する。

(3) 密度汎関数法に立脚した第一原理バンド計算により非占有バンドの状態密度分布を導出し、それを用いて内殻電子励起スペクトルの吸収端微細構造を計算する。

## 4. 研究成果

(1) 本研究で使用した装置の特性を明らかにした。球面収差補正 STEM による高分解能高角度暗視野 (HAADF) 像観察を、Si の [110] 方位および SrTiO<sub>3</sub> の [001] 方位から実施し、0.08 nm の空間分解能が達成していることを確認した。また、EELS の性能としてはエネルギー分解能 0.3 eV を確認した。また、STEM 電子プローブを用いた局所解析では、0.4 eV から 0.5 eV で内殻電子励起スペクトルが測定できることを起きらかにした。さらにエネルギー安定度は 0.04 eV/min 以下が実現しており、高精度スペクトル解析が可能であることを明らかにした。

(2) 原子分解能 HAADF 像 (図 2) のコントラストと結晶の構造並びに温度因子の相関を明らかにした。具体的には La<sub>2</sub>SnCuO<sub>6</sub> 薄膜結晶の観察と像シミュレーションを行い、各原子コラムのコントラストを定量的に考察した。その結果、Debye-Waller 因子の違いはコントラストの原子番号依存性を破る場合があることが判明し、同種原子の場合、Debye-Waller 因子が小さい場合はコントラストが増加することが、実験的にも計算上でも確認された。さらに、電子チャネリングの違いもコントラストに影響することが示され、入射電子方向にダンベル構造を示す La コラムでは、ダンベルの間隔に依存してコントラストが変動することを明らかにした。これらの成果は、HAADF 像を定量的に解釈する上で極めて重要な知見となった。

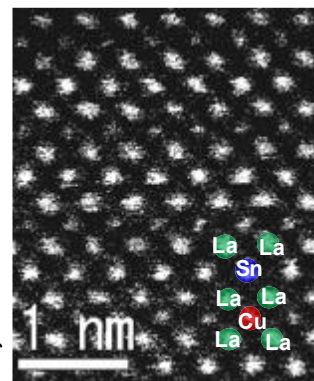
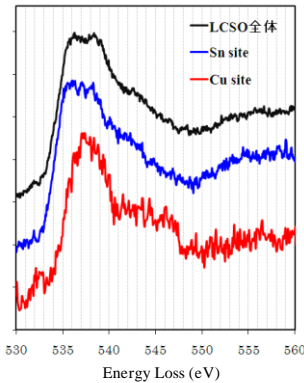


図 2 La<sub>2</sub>SnCuO<sub>6</sub> の原子分解能 HAADF 像

(3) 走査型透過電子顕微鏡で原子分解能像を観察しながら、電子プローブを特定原子サイトに入射し電子エネルギー損失分光法により内殻電子励起スペクトルを計測するサ

イト分解 EELS 法の開発と応用を行った。それにより、以下の二種の遷移金属酸化物薄膜に対して局所構造の歪みや対称性の違いによる電子構造変化を明らかにした。

① 層状ダブルペロブスカイト構造を有する  $\text{La}_2\text{SnCuO}_6$  薄膜にサイト分解 EELS 法を適用し、 $\text{CuO}_6$  と  $\text{SnO}_6$  八面体から独立に酸素 K 殻電子励起による吸収端微細構造を計測した (図 3)。また、それぞれの吸収端微細構造に対して第一原理バンド計算によるシミュレーションを行い、スペクトルの定量的解釈から局所電子構造の違いを明らかにした。その結果、 $\text{CuO}_6$  八面体近傍から測定されたスペクトルでは Cu の 3d 軌道と混成した酸素 2p 軌道への遷移に帰属されるプレピーク構造を検出し、Cu-3d ホールの軌道対称性を明らかにした。これはヤーン・テラー歪みによる電子構造変化を原子分解能レベルで捉えたものである。また、 $\text{SnO}_6$  八面体近傍の電子構造はイオン結合性が強くスペクトルの微細構造に内殻空孔



効果が顕著に表れることを明らかにした。

図 2  $\text{La}_2\text{SnCuO}_6$  薄膜のサイト分解された酸素 K 殻吸収端微細構造

②  $\text{SrTiO}_3$  基板上にエピタキシャル成長した  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) 薄膜の界面 (図 4) における局所状態解析を行った。界面近傍の BTO 薄膜には薄膜成長に伴う構造の歪みやミスフィット転位の導入が確認され、位置分解電子エネルギー損失分光法により、その領域の電子構造変化を捉えることに成功した。転位近傍から測定された内殻電子励起スペクトルの解析から、転位芯では Ba 原子が欠損していることが明らかになった。さらに、歪み領域から測定された価電子励起スペクトルから導出された誘電応答関数と第一原

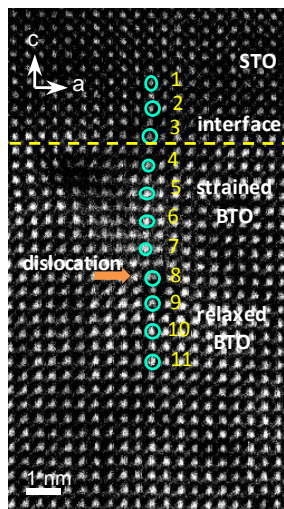


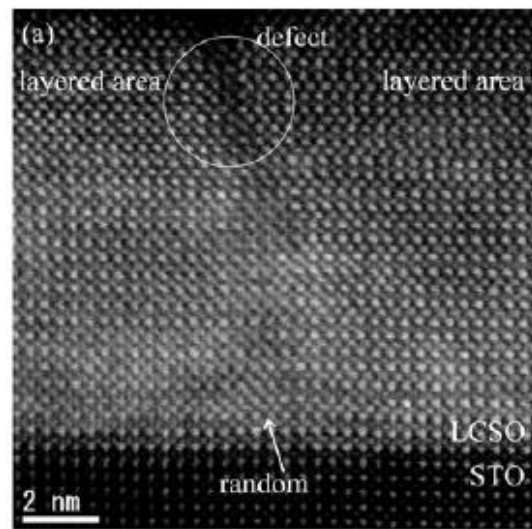
図 4  $\text{SrTiO}_3$  基板上に成長した  $\text{BaTiO}_3$  薄膜界面の原子分解能 HAADF 像

理バンド計算により求めら

れた誘電応答関数を比較検討した結果、歪みに起因する局所電子構造変化が明らかにされた。

(4) 原子分解能 HAADF 法を適用し、単結晶基板上にエピタキシャル成長した薄膜の界面構造を明らかにした。

①  $\text{SrTiO}_3$  基板上にエピタキシャル成長したダブルペロブスカイト構造の  $\text{La}_2\text{SnCuO}_6$  薄膜について、界面構造の高角度暗視野像 (HAADF) 観察を行った (図 5)。その結果、層状構造が形成される薄膜成長初期過程においては、界面直上の B-サイト原子は Cu 原子が成長していることが判明した。また、薄膜のエピタキシャル成長において、基板の単原子レベルのステップ構造は薄膜のドメイン形成の原因となるほか、不純物相の介在の



起点になることも明らかにされた。

② シリコン基板上に作製された鉄シリサイド薄膜の HAADF 観察を行い、界面構造を明らかにした。特に、薄膜作製の前段階で行われたシリコン基板の表面処理において、1 keV の Ne イオン照射は良好な界面構造を形成することが明らかになり、その場合、鉄シリサイドの鉄原子がシリコン基板の第 4 原子層直上に位置するエピタキシャル構造であることが明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 19 件)

(1) M. Haruta, H. Kurata, H. Komatsu, Y.

図 5  $\text{La}_2\text{SnCuO}_6$  薄膜/ $\text{SrTiO}_3$  基板界面の原子分解能 HAADF 像

Shimakawa, S. Isoda, "Site-resolved oxygen K-edge ELNES of the layered double perovskite  $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ ", Phys. Rev. **B80**, 165123-1-6 (2009). (査読有)

- (2) H. Kurata, S. Isojima, M. Kawai, Y. Shimakawa, S. Isoda, "Local analysis of the edge dislocation core in BaTiO<sub>3</sub> thin film by STEM-EELS", *J. Microscopy*, **236**, 128-131 (2009). (査読有)
- (3) M. Haruta, H. Komatsu, H. Kurata, Y. Shimakawa, S. Isoda, "HAADF-STEM Analysis of Layered Double Perovskite La<sub>2</sub>CuSnO<sub>6</sub> Grown Epitaxially", *J. Microscopy*, **236**, 100-103 (2009). (査読有)
- (4) M. Haruta, H. Kurata, H. Komatsu, Y. Shimakawa, S. Isoda, "Effects of electron channeling in HAADF-STEM intensity in La<sub>2</sub>CuSnO<sub>6</sub>", *Ultramicroscopy*, **109**, 361-367 (2009). (査読有)
- (5) S. Terada, K. Asayama, M. Tsujimoto, H. Kurata, S. Isoda "Chemical shift of electron energy-loss near-edge structure on the nitrogen K-edge and titanium L<sub>3</sub>-edge at TiN/Ti interface", *Microsc. Microanal.*, **15**, 106-113 (2009). (査読有)
- (6) M. Haruta, H. Kurata, S. Isoda, "Direct observation of C<sub>60</sub> and iodine-doped C<sub>60</sub> crystals by annular dark-field scanning transmission electron microscopy", *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **16**, 1-9 (2008). (査読有)
- (7) M. Haruta, K. Yoshida, H. Kurata, S. Isoda, "High resolution ADF-STEM imaging application for organic crystals", *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **498**, 200-209 (2008). (査読有)
- (8) M. Haruta, K. Yoshida, H. Kurata, S. Isoda, "Atomic Resolution ADF-STEM Imaging of Organic Molecular Crystal of Halogenated Copper-Phthalocyanine", *Ultramicroscopy*, **108**, 545-551 (2008). (査読有)
- (9) N. Kawasaki, N. Sugiyama, Y. Otsuka, H. Hashimoto, M. Tsujimoto, H. Kurata, S. Isoda, "Energy-loss near-edge structure (ELNES) and first-principle calculation of electronic structure of nickel silicide systems", *Ultramicroscopy*, **108**, 399-406 (2008). (査読有)
- (10) M. Kawai, D. Kan, S. Isojima, H. Kurata, S. Isoda, Y. Shimakawa, S. Kimura, O. Sakata, "Critical thickness control by deposition rate for epitaxial BaTiO<sub>3</sub> thin films grown on SrTiO<sub>3</sub>(001)", *J. Appl. Phys.*, **102**, 114311-1-4 (2007). (査読有)
- (11) H. Shiraki, T. Saito, T. Yamada, M. Tsujimoto, M. Azuma, H. Kurata, S. Isoda, M. Takano, Y. Shimakawa "Ferromagnetic cuprates CaCu<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>12</sub> and CaCu<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> with A-site ordered perovskite structure", *Phys. Rev.* **B76**, 140403(R)-1-4 (2007). (査読有)
- [学会発表] (計 18 件)
- (1) H. Kurata, "Local state analysis by STEM-EELS method", Japan-Taiwan Joint Symposium on New Functional Materials and Their Nano-Scale Analysis, 2009/11/26, Uji
- (2) M. Haruta, H. Kurata, S. Inoue, S. Shimakawa, S. Isoda, "O K-edge and Fe L<sub>2,3</sub>-edge ELNES of FeO<sub>6</sub> octahedra and FeO<sub>4</sub> tetrahedra in the brownmillerite Sr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by using site-resolved STEM-EELS", The Twelfth Frontiers of Electron Microscopy in Material Science (FEMMS) 2009, 2009/9/28, Sasebo.
- (3) H. Kurata, Y. Shinoda, H. Shiraki, Y. Shimakawa, S. Isoda, "EELS study of CaCu<sub>3</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (B=Ti, Ge, Sn): ELNES in oxygen K-edge and valence electron excitation spectrum", EDGE 2009 International EELS workshop, 2009/5/18, Banff (Canada).
- (4) M. Haruta, H. Kurata, H. Komatsu, Y. Shimakawa, S. Isoda, "Site resolved oxygen K-edge ELNES of layered double perovskites La<sub>2</sub>CuSnO<sub>6</sub>", DGE 2009 International EELS workshop, 2009/5/18, Banff (Canada).
- (5) M. Haruta, H. Komatsu, H. Kurata, M. Azuma, Y. Shimakawa, S. Isoda, "Atomic resolution HAADF-STEM analysis of epitaxially grown layered double perovskites La<sub>2</sub>CuSnO<sub>6</sub>", 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC9), 2008/11/5, Jeju (Korea).
- (6) H. Kurata, S. Isoda, T. Tommita "Development of a nanotip-FEG and its application to STEM-EELS analysis", 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC9), 2008/11/4, Jeju (Korea).
- (7) H. Kurata, S. Isoda, T. Tomita, "Local state analysis by STEM-EELS equipped with a nanotip-FEG", 7th Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, 2008/9/8, Warsaw (Poland).
- (8) H. Kurata, R. Kozawa, M. Kawai, Y. Shimakawa, S. Isoda, "Local analysis

of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface by STEM-EELS”, 14th European Microscopy Congress 2008, 2008/9/1, Aachen (Germany).

- (9) M. Haruta, H. Komatsu, H. Kurata, M. Azuma, Y. Shimakawa, S. Isoda, “Effects of electron channeling in HAADF intensity”, 14th European Microscopy Congress 2008, 2008/9/3, Aachen (Germany).
- (10) S. Isoda, H. Kurata, “Application of Microscopy to Nanoscale Organic Materials”, Hume-Rothery Symposium - Nanoscale Phases, TMS2008, 2008/03/12, New Orleans (USA).
- (11) M. Haruta, H. Kurata, K. Yoshida, S. Isoda, “Direct observation of iodine-doped C<sub>60</sub> crystal by scanning transmission electron microscope”, 8th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters, 2007/7/5, St. Peterusburg (Russia).

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp:8080/Root/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

倉田博基 (KURATA HIROKI)  
京都大学・化学研究所・准教授  
研究者番号：50186491

### (2) 研究分担者

磯田正二 (ISODA SEIJI)  
京都大学・化学研究所・教授  
研究者番号：00168288  
小川哲也 (OGAWA TETSUYA)  
京都大学・化学研究所・助教  
研究者番号：40224109  
根本 隆 (NEMOTO TAKASHI)  
京都大学・化学研究所・助教  
研究者番号：20293946

### (3) 連携研究者

なし

