

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21510121

研究課題名（和文） 環状暗視野像を使った極微小領域結晶構造解析手法の研究

研究課題名（英文） High spatial-resolution crystal structure analysis using annular dark-field imaging

研究代表者

木本 浩司 (KIMOTO KOJI)

独立行政法人物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・ユニット長

研究者番号：90354399

研究成果の概要（和文）：

走査透過電子顕微鏡による環状暗視野像は、結晶構造を直視的に観察できる。本研究では環状暗視野像や明視野像を使って、高感度あるいは高精度に結晶構造を観察・解析した。構造直視性の基本となる incoherent imaging 近似を利用して解析し、10pm 程度の精度で原子位置が同定できることを明らかにできた。加えて電子回折図形を 2 次元マッピングする手法を試み、STEM 像の形成メカニズムについても検討した。

研究成果の概要（英文）：

Annular dark-field (ADF) imaging in scanning transmission electron microscopy (STEM) is an effective tool for the characterization of local crystal structure, because ADF imaging has high compositional sensitivity and intuitive interpretability. In this study, we performed high sensitivity and high precision (10pm) analyses of crystal structures using STEM imaging. We revealed the validity of incoherent imaging approximation of ADF imaging. We also achieved so-called spatially-resolved diffractometry, in which the diffraction patterns are fully acquired as a function of probe coordination to investigate the mechanism of STEM imaging.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：複合新領域

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：ナノ材料解析・評価，電子顕微鏡，結晶構造

1. 研究開始当初の背景

近年の先端材料の特異な物性や優れた特性は、極微小領域の結晶構造に寄ることが多い。そのため、電子顕微鏡による微小領域の結晶

構造解析は、先端材料開発の基盤技術の一つである。中でも走査透過電子顕微鏡法（Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM）を用いた環状暗視野（Annular Dark-Field: ADF）像観察は近年

注目されており、様々な材料に適用されつつある。ADF 像の利用が急速に進むのは、同手法が従来の高分解能 TEM 法と異なり解釈が容易であることによる。STEM-ADF 法は、5 年ほど前までは限られた研究機関で研究が進められてきた。これは多くの最先端電子顕微鏡研究が、主に干渉性を利用した高分解能像観察(coherent imaging)に重きを置いていたためと思われる。

STEM-ADF imaging の利点は、像の解釈が容易というばかりでなく、構造直視性に優れ元素識別能が高いという特徴を持つ。その本質は非可干渉結像(incoherent imaging)であることに集約されよう。非可干渉結像では、観察画像は、物体関数と装置関数とのコンボリューションで表される。従来の高分解能像における Scherzer 分解能はコントラストの反転する空間周波数で定義されるが、非可干渉結像ではコントラストが反転しないで情報限界までの画像情報が利用でき、空間分解能の考え方が大きく異なる。ノイズのない理想的な画像であれば、ソフトウェアによる分解能向上処理が有効に利用できる

研究代表者は 2003 年頃より STEM による解析評価手法の準備を進め、極めて安定度の高い STEM 装置を開発(2007 年)した。さらに研究代表者は、電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS) の手法の開発、中でもソフトウェアによる分解能向上を進めてきた。STEM-ADF と EELS とは、いずれもコンボリューションモデルが適用できる点で共通している。ADF 像の結晶構造固有の問題点を改良することで、我々がこれまで蓄積してきた研究成果を展開できる。たとえば、我々はドリフト補正や装置制御ソフトウェア群を開発しており、それらの一部は論文の appendix やダウンロードできるソフトウェアとして公表してきた。本研究ではそれら EELS のために開発したソフトウェア群を基本として、非可干渉結像特性を利用した、高分解能かつ高識別能の STEM 像観察の基本実験技術・ソフトウェア解析技術を開発することを目的とする。

本研究を始める前の予備的検討から EELS の概念を STEM-ADF へと適用するためには、幾つかの技術課題があることが明らかとなった。特に EELS には無い、結晶の並進対称性による相互相関関数への影響など、具体的

に解決しなくてはならない課題が顕在化してきた。

2. 研究の目的

本研究では、我々がこれまで EELS に関して蓄積してきた研究成果・ソフトウェアを、STEM-ADF 法による結晶構造解析法へと展開する。非可干渉結像特性を利用した、高分解能かつ高識別能の STEM 像観察の基本実験技術・ソフトウェア解析技術を開発し、極微小領域の結晶構造解析手法を解析することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究を進める上では、ソフトウェアの開発と、ADF 像の原理的な検討、の 2 つの要素が必要である。

まず、EELS のために開発蓄積したソフトウェア群のうち、必要なものを STEM-ADF 手法へと移植する。本研究期間内では、多重計測ソフトウェアとドリフト補正ソフトウェアなどを、DigitalMicrograph(Gatan Inc.) のスクリプト言語を使用して開発する。

ADF 像や EELS 分析が非可干渉結像で有るとするのは、あくまで一つの仮定・近似である。そこで本研究では、この非可干渉結像近似が妥当であるかを、典型的な試料を用いて検証する。マルチスライスシミュレーションなどで確認するほか、実際の実験で確認する。

図 1 は本研究に用いる装置の外観(左)と、開発したソフトウェアのスクリーンショット(右)である。STEM 装置は試料ステージやプローブ位置、加速電圧等の安定度を向上させるために大幅に改造したもので、市販製品の的外観からは大きく異なっている。ソフトウェアでは連続して像観察中にドリフトも補正できる機能を新たに開発した。

4. 研究成果

本項ではまず年度ごとの成果について概要を述べた後、具体的な解析例を示すことで研究成果の内容を述べる。

21 年度は、担当者がこれまで EELS に関して蓄積してきた研究成果・ソフトウェアを、STEM-ADF 法による結晶構造解析法へと展開するとともに、結晶構造解析独自の課題点

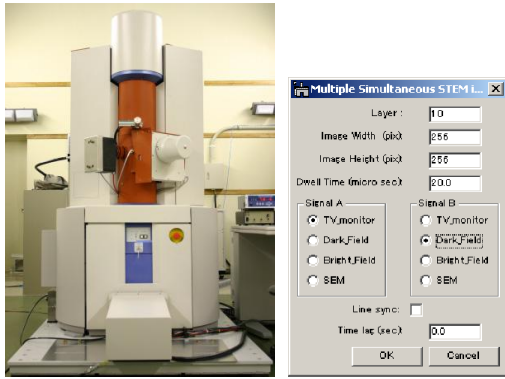


図1 STEM装置の外観(左)と像観察のために開発したソフトウェアの例(右)。

についても検討した。単なるソフトウェアの移植にはとどまらず、結晶構造像が有する並進対称性によってもたらされる問題点も検討し、解析ソフトウェアに変更を加えた。実際に酸化窒化物等の、高精度・高感度計測へと展開した。さらに、入射電子の動力学的回折効果も含めてシミュレーションなどもあわせて行い、電子回折結晶学の観点から検討した。

22年度は、STEMによる明視野像やADF像の観察のためのソフトウェアの開発や、実験とシミュレーションとの比較などを進めた。より近似の高いフローズンフォノンに基づく計算についても検討した。さらに装置についても、特に収差補正装置を備えた電子顕微鏡について、装置本体の安定度の向上などを進めた。また収差補正装置や独自の検出器を開発している装置メーカーを訪問し、調査検討を行った。招待講演3件のほか、顕微鏡関連の英文誌に発表することができた。特に論文誌に掲載した結果は、当該科研費の研究課題名を反映している (Local crystal structure analysis with several picometer precision using scanning transmission electron microscope) ものであり、10pm オーダーの高い位置精度で原子位置を決定できた研究成果である。

23年度は、STEM装置を使い入射電子を走査しながら、回折図形を取得する新しい像観察手法 (著者らは spatially-resolved diffractometry と呼ぶ) により、さらにSTEMの像観察を高度化することを試みた。従来の環状検出器や円形検出器ではなく、回折図形を2次元データとして取得し、得られた4次元データを計測後に解析することで、原理的には全てのSTEM画像を一度に検出できる。

我々は4次元データを散乱角依存性や回転角依存性に変換するソフトウェアなども独自に開発し、STEM像の形成メカニズムの解明を試みた。その結果、暗視野像を環状に検出しなくても非可干渉性結像が実現できることを実験的に初めて示すことができた。さらに高角散乱電子のRutherford scattering的な振る舞いを初めて明らかにした。本研究の成果は国際学会や国内学会の招待講演や、解説記事の執筆(印刷中)、顕微鏡に関する欧文誌に掲載された。また従来から申請中だったSTEMの軸調整に関する特許が認可された。

以下具体的な図を用いて研究成果の詳細を示す。

結晶構造解析を行うために最も必要になるのは、観察時の電子顕微鏡の条件 (特に対物レンズの焦点) と、観察試料の膜厚である。我々は非可干渉性結像近似を利用して、ADF像と計算で用いたプローブ径から焦点を求められることを示した。焦点を変化させて計算した理論的なプローブ径と実験結果をマキシマムエントロピー法でデコンボリューションすることで残差を求め、その残差の周波数特性を調べる。非可干渉性結像近似に基づけば、特定の周波数成分を持たない最も残差が少ない焦点が実験時の焦点であることが推定できる。焦点を求められれば、試料膜厚は明視野像を用いて同定できる。膜厚を変化させてシミュレーションした明視野像群と実験像との相互相関関数を計算し、最高の相関を示したものが実験時の膜厚となる。図2はそのようにして解析した酸化物(TmFeO_3)の環状暗視野像観察結果である。原子位置(図中○で表示)を10pmの精度で決定できた。さらに詳細な検討により、非可干渉性結

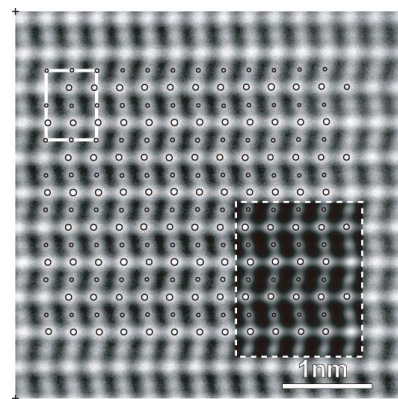


図2 TmFeO_3 の観察結果。

像近似が pm オーダーでは厳密には成り立たないことも明らかにした。動力学的回折効果が顕著な場合には、環状暗視野像中の輝点が、pm オーダーで原子コラムから見かけ上ずれることが分かった。これは直視性が高いと言われる環状暗視野像観察においても、試料膜厚に注意しなくてはならないことを示しているものである。

STEMを用いて入射電子を2次元走査しながら電子回折図形を取得することにより、4次元データが取得できる。この手法を我々は spatially-resolved diffractometry と呼ぶこととした。図3は原子コラム毎に収束電子回折図形を観察した一例で、学会誌の表紙にも用いられた。実験後に4次元データを使って、ADF 検出器やBF 検出器の条件を再設定してSTEM 像を再構成でき、コントラストを詳細に議論できる。例えば一つの4次元データから、明視野像や環状暗視野像だけでなく、環状明視野像や、低角散乱の環状暗視野像などを再構成して観察できる。SrTiO₃を使った我々の実験結果では、散乱角と元素識別能との関係や、最適なBF 検出角の設定などが明らかになった。

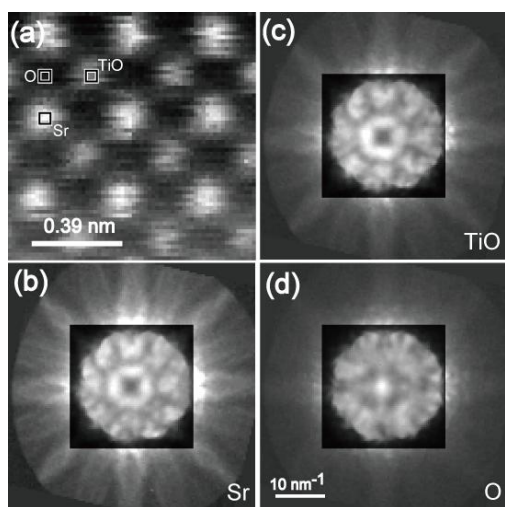


図3 Spatially-resolved の観察例。(a)環状暗視野像とプローブ位置、(c)-(d)各プローブ位置での電子回折図形。

以上に述べたように、本研究ではSTEMを使った結晶構造解析手法の確立を目指した。明視野像との組み合わせなどを用いれば、極微小領域の結晶構造解析手法として有効であることが分かった。Spatially-resolved diffractometry はSTEMによる像観察をさらに高度化する基盤技術として有効であ

ることも明らかとなった。本研究を礎として今後ますます電子顕微鏡による結晶構造解析技術を進歩させ、電子顕微鏡分野や材料科学研究に貢献したい。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- 1) (査読有り) K. Kimoto and K. Ishizuka, "*Spatially resolved diffractometry with atomic-column resolution*", *Ultramicroscopy*, vol. 111, pp. 1111-1116, (2011).
- 2) (査読有り) K. Kimoto, T. Asaka, X. Yu, T. Nagai, Y. Matsui, and K. Ishizuka, "*Local crystal structure analysis with several picometer precision using scanning transmission electron microscopy*", *Ultramicroscopy*, vol. 110, pp. 778-782, (2010).

[学会発表] (計8件)

- 1) 木本浩司, "Spatially-resolved diffractometry による原子コラムの観察 (依頼講演)" 超分解能電子顕微鏡分科会, 日本顕微鏡学会, 2011年11月29日, (名古屋).
- 2) Koji KIMOTO, "Status report of NIMS-Titan; preliminary results at 80 kV TEM and STEM", FEI "Acht 2011" Meeting, 2011年7月22日, (オランダ・アイントホーヘン).
- 3) 木本浩司, "透過電子顕微鏡による新材料の微細構造評価", 合同公開シンポジウム ナノ・先端計測によるオープンイノベーション, 2010年9月7日, NIMS (茨城県つくば市)
- 4) 木本浩司, "走査透過形電子顕微鏡による結晶構造解析の試み (招待講演)", 第10回日立ナノテクパーク 21, 2010年7月16日, つくば国際会議場 (茨城県つくば市).
- 5) 木本浩司, "High spatial-resolution analysis using scanning transmission electron microscopy; limiting factors for realizing atomic resolution (invited)", IBM-NIMS symposium on characterization and manipulation, 2010年6月14日, NIMS(茨城県つくば市)
- 6) K. Kimoto, "Material Characterization with High Spatial Resolution Using Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-loss Spectroscopy (invited)", Symposium on Creation of Functional Materials, 2009年12月5日, つくば国際会議場 (つくば市)

- 7) 木本浩司, "透過電子顕微鏡による原子選択イメージング(依頼講演)", 第 50 回真空に関する連合講演会, 2009年11月5日, 学習院大学 (東京都).
- 8) K. Kimoto, "High spatial-resolution analysis using STEM-ADF and EELS; Limit of incoherent imaging approximation (invited)", FEMMS 2009, 2009年9月30日, ハウステンボス (長崎市).

[その他]

・研究代表者のホームページ.

<http://www.nims.go.jp/AEMG/index-j.html>
特に以下のサイトに本研究に関わる成果をダイジェストとしてまとめている.

http://www.nims.go.jp/AEMG/recent/STEM-ADF/STEM-BFADF_E.html (英語のみ)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木本 浩司 (KIMOTO KOJI)

独立行政法人物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・ユニット長

研究者番号 : 90354399

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし