

電子線トモグラフィーによる転位の三次元可視化技術

Electron Tomography to Visualise Dislocations in Three-dimension

田中 将己^a, 東田 賢二^a, 金子 賢治^a, 光原 昌寿^b, 波多 聡^b
Masaki Tanaka, Kenji Higashida, Kenji Kaneko, Masatoshi Mitsuahara and Satoshi Hata

^a九州大学大学院工学研究院材料工学部門

^b九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門

要旨 近年、各種透過電顕法と Computed tomography (CT) とを組み合わせた電子線トモグラフィーが注目を集め結晶性材料の観察へ活発に応用展開されている。その展開の一つとして、回折コントラストを利用した電子線トモグラフィーによる格子欠陥の三次元構造解析が挙げられる。本稿では、回折コントラストを利用した格子欠陥の観察法の中でも特に転位のトモグラフィーに焦点を当て、その手法についての解説を行うと共に、暗視野法、走査透過電子顕微鏡法、超高圧電子顕微鏡法、dual-axis 法を用いた転位のトモグラフィーについても紹介する。

キーワード：電子線トモグラフィー、転位、亀裂、格子欠陥、STEM

1. はじめに

結晶格子欠陥の一つである転位は塑性変形の担い手であり、その挙動・構造を正確に理解する事は結晶性材料の強度向上を考える上で必須である。転位の概念は、1934年に Taylor¹⁾, Orowan^{2,3)}, Polanyi⁴⁾ によってほぼ同時に提唱され、その約 20 年後 Hirsch 等や Bollmann 等によって直接 TEM 観察された^{5,6)}。爾来、転位の TEM 観察は結晶塑性の研究にとって欠かすことのできない手法の一つとなっていると言っても過言ではない。一方、トモグラフィーの理論的根拠となる論文はやや古く、Radon⁷⁾ によって 1917 年に発表された。トモグラフィーの TEM への応用は生物科学の分野でスタートし⁸⁾ その後急速に発展を遂げている。TEM を用いた電子線トモグラフィーでは対象とする物質の内部三次元構造をナノスケール（高空間分解能）で把握することができるため、この手法が材料科学の分野に用いられるようになってきたのはある意味必然の結果である。その材料科学への展開の一つとして、これまでノイズとして忌避されていた回折コントラストを積極的に用いた電子線トモグラフィーが挙げられる。回折コントラストを用いることで、従来の電子線トモグラフィーでは困難であった結晶中の第二相や格子欠陥等の三次元構造解析も可能となるため、この手法に注目が集まっている。TEM を用いた電子線トモグラフィーの一般的な解説は、すでに本誌で採り上げられており⁹⁾、本稿では転位の電子線トモグラフィーに特化した解説を行う。まず、次章で転位のトモグラフ観察手法に関する解説を行うと共にこの手法と従

来用いられてきたステレオ観察との違いも述べる。続く 3 章では、その応用例として暗視野法・走査透過電子顕微鏡法・超高圧電子顕微鏡法・dual-axis 法を用いた転位のトモグラフ観察について解説する。

2. 転位観察手法

一般に転位の観察手法として、透過波を使って結像させる明視野 (bright-field: BF) 法、回折波を使って結像させる暗視野 (dark-field: DF) 法、暗視野法の一つで高次の回折ベクトルを用いるウィークビーム (weak-beam: WB) 法などが挙げられる。転位は結晶格子欠陥の一種であり、その周りの結晶には弾性歪が生じている。TEM を用いた転位の観察は、何れもこの弾性歪場に基因する回折コントラストを利用することになる。TEM において明瞭な転位像のコントラストを得るためには、電子線をなるべく試料に平行に当て (平行ビーム)、透過波と一つの回折波のみを励起させる (二波励起) と良い。この様な明瞭に転位の二次元像が得られる条件でトモグラフ観察を行うことで回折コントラストを反映した転位の三次元像が得られる。トモグラフ解析は連続傾斜観察で得られた各二次元観察像の重ね合わせから転位の三次元再構築を図るため、信頼性の高い再構築像を取得するための鍵は、試料ホルダーを $\pm 60^\circ \sim 70^\circ$ 程度連続傾斜させる間、如何に同一の二波励起条件を保ち続けるかに尽きる。

図 1 にシリコン単結晶における連続傾斜中の回折パターンの変化を示す。(a) は [001] 晶帯軸入射での回折パターンであるが、これを (b) で示すように観察を行いたい \mathbf{g} の二波励起 (図 (b) では $\mathbf{g} = 220$) になるよう試料を傾斜させ、その \mathbf{g} を保持したまま試料を高角度まで傾斜させる。なお、このとき試料の傾斜軸は \mathbf{g} と平行になるため、傾斜軸を決定

^a 〒 819-0395 福岡市西区元岡 744
E-mail: masaki@zaiko.kyushu-u.ac.jp
2010 年 3 月 23 日受付

すると自ずと選択できる g は限定される。従って、転位の様に g によってはコントラストが消失する可能性がある場合には、傾斜軸の選択にも十分な注意を要する。

次に、像質の高い三次元再構築像を得るためには、高角度 ($60^\circ \sim 70^\circ$) まで試料を傾斜させて連続傾斜像を取得する必要がある。このため、電子線トモグラフィーには高傾斜が可能な細身の専用試料ホルダーが用いられる。しかし、電子線トモグラフィーに広く用いられているホルダーの傾斜軸は多くの場合単軸である。転位の観察のように回折条件をうまく合わせる必要がある場合には、単軸ホルダーで一定の g を保ちながら試料を $\pm 70^\circ$ まで傾斜させるのは非常に困難である。僅かなずれであれば Gun tilt を用いて電子線の入射方向を傾ける事で g を一定に保つことも可能ではあるが¹⁰⁾、高い自由度で g を選択でき、且つ正確に一定の g を保ちつつ高角度まで試料ホルダーを傾斜させるためには、2 軸以上の傾斜軸が必須となる。そこで近年、電子線トモグラフィー用の多軸高傾斜ホルダーが開発され注目を集めている^{11,12)}。図 2 にその先端付近の拡大像を示しているが、試料ホルダーの長手方向を x 軸、それに垂直な方向を y 軸とすると、 x 軸はゴニオメーターによって最大 $\pm 80^\circ$ 、 y 軸は試料台そのものによって $\pm 7^\circ$ の傾斜が可能である。更に専用の試料ホルダー台を用いることで、 $\pm 5^\circ$ の試料台回転が可能である。回折コントラストを用いる電子線トモグラフ観察には綿密な傾斜軸調整が必要なため、このような多軸高傾斜ホルダーがその威力を発揮する。

これまでにも転位の三次元観察にはステレオ観察法が良く用いられてきた。この手法では人の視野角と同じ程度試料ホルダーを傾けて ($\pm 10^\circ$ 程度)、同じ (hkl) の条件でそれぞれ一枚ずつ写真を撮り、両者を並べ視野を利用して奥行き情報を得る。このステレオ観察と比較した場合の電子線トモグラフ観察の利点として以下の事が挙げられる。(1) コンピューターによる 3 次元再構築：再構築はコンピューター上で行われるため、再構築された転位像を 360° あらゆる方向から眺める事や、結晶学的な迂り面を再構築像に追加する事が出来るようになり、転位の構造や迂り面の決定が容易になる。(2)

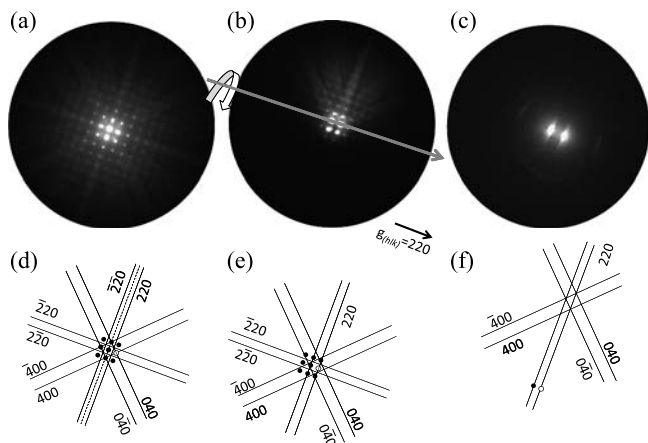


図 1 転位のトモグラフ観察における菊池線の変化。(a), (d) $[001]$ 晶帯軸入射, (b), (c), (e), (f) $g = 220$ の二派励起

連続傾斜像の利用：再構築に至るには傾斜角度が足りない場合や像質が悪い場合でも、連続傾斜像より得られる情報から転位の三次元構造解析が可能となる。(3) 転位位置の正確さ¹³⁾：トモグラフィーはステレオ観察と比べ再構築像における深さ方向の空間分解能に優れる。このことについて、図 3 を用いて若干説明を加える。薄膜中に存在するコントラストの幅が 2 nm で高さの異なる三つの転位を再構築した理想的な像における転位線の断面図を (a) とすると、ステレオ観察とトモグラフ観察において再構築される様子を (b), (c) に示す (何れもバックプロジェクション法)。ステレオ観察の結果を用いて再構築する場合、(b) で示されるように電子線の入射方向は二方向に限られるため再構築像における転位の位置は z (試料の厚み) 方向への不確かさが約 20 nm 程度生じる。一方、トモグラフ観察における総入射方向の数は傾斜角度幅を角度ステップで割った値で与えられ、その数はステレオ観察の二方向と比べて遙かに大きくなる。これによって (c) で示すように、再構築像における z 軸方向の不確かさは約 5 nm とステレオ観察で得られる結果と比べ 4 分の 1 程度となる。

3. 転位のトモグラフ観察

前述の通り転位のトモグラフ観察は、これまで一般に行われてきた転位の観察手法に加え、回折条件を連続傾斜中に一定に保つことによって行われる。これまで week-beam 暗視野 (WBDF) 法、明視野法、ADF-STEM (annular dark-field)

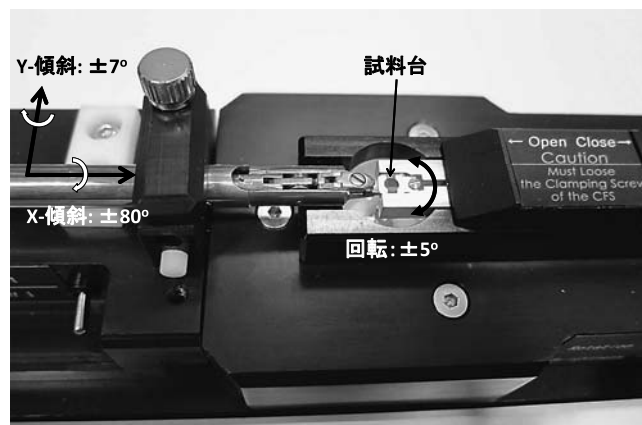


図 2 高傾斜 3 軸試料回転ホルダー外観

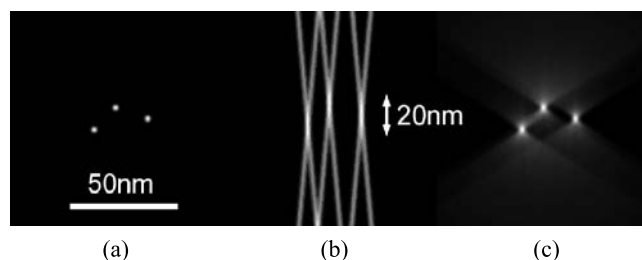


図 3 深さ方向の再構築の相違を示すモデル¹³⁾。(a) 理想的な転位の再構築断面図。(b) ステレオ観察、深さ方向の分解能は約 20 nm 。(c) トモグラフ観察、深さ方向の分解能は約 5 nm 。

—scanning transmission electron microscopy) 法による転位のトモグラフィ観察が報告されている¹³⁻¹⁷。転位のトモグラフィ観察を初めて報告したのは英国ケンブリッジ大学の Midgley らのグループで^{13,14}、彼らは GaN 薄膜中に存在している転位群を WBDF 法とトモグラフィを組み合わせて観察し、膜内に垂直に並ぶ転位群の 3 次元再構築に成功した (図 4)。

転位の観察に限らず回折コントラストを用いたトモグラフィ観察を行う場合、観察対象の回折コントラストを一定に保つ事は必須であるが、等厚干渉縞やバンドコンターなどの回折コントラストに起因するバックグラウンドのコントラスト変化が S/N 比を低下させ再構築像の著しい劣化を引き起こしてしまう。このバックグラウンドの回折コントラストを低減させる手法として近年注目されているのが STEM による転位のトモグラフィ観察である¹⁵⁻¹⁷。ただし、現時点では STEM における転位像 (回折コントラスト) の解釈に関する議論が十分に行われていないため注意が必要である。次に、STEM を用いた転位のトモグラフィ観察法について述べるが、本稿では転位の像解釈については定性的な説明をするに留める。

STEM を用いた転位観察法も基本は平行ビームを使った転位の観察法と同じである。まず転位の観察に最適な二波励起条件が成立するように試料を傾斜させる必要があるが、STEM モードで見られる大きな回折ディスクからその条件を見つけるのは困難であるため、まず平行ビームモードで条件出しを行う。平行ビームモードで回転軸を決定し二波励起条件に合わせた状態で STEM モードに切り替えると、蛍光板状には (000) の回折ディスクと選択された $g(hkl)$ の回折ディスク (場合によっては系統反射の回折ディスク) が見られる。TEM では対物絞りを (000) の透過波に入れば明視野像を、(hkl) の回折波に入れば (hkl) の暗視野像を得られるが、STEM では対物絞りの代わりに環状検出器を用いて結像に関する回折波または透過波を選択する。機種によっては明視

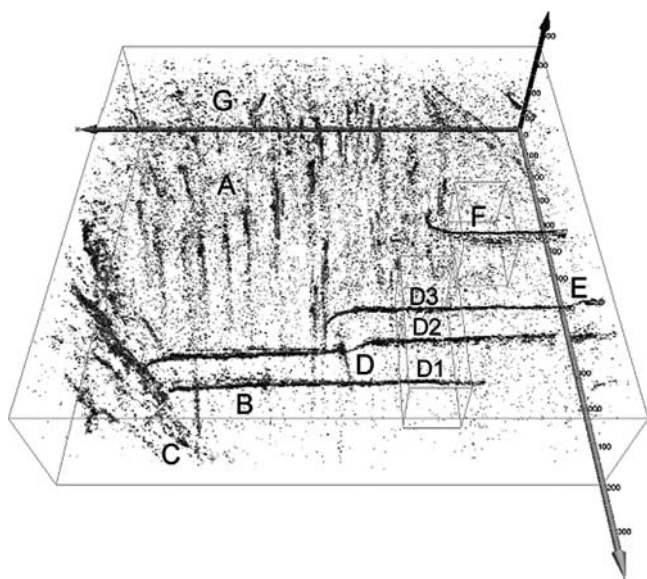


図 4 WBDF 法による GaN 中に存在する転位の再構築像¹³⁾

野用、暗視野に別々の検出器が搭載されているが、検出器が一つしかない場合でもカメラ長を変えることによって環状検出器に入る回折波の取り込み角を変え、明視野・暗視野を選択することが可能となる。図 5 (a) に Si 単結晶中の亀裂先端近傍に発生した転位群の平行ビーム BF 像、(b), (c), (d) に STEM モードにおいて取り込み角が 15 mrad, 45 mrad, 86 mrad である像を示す。(b), (c), (d) はそれぞれ BF 像, low-angle annular dark-field (LAADF) 像, high-angle annular dark-field (HAADF) 像に対応する。STEM モードの後焦点面では回折ディスク同士が一部重なるため、取り込み角が 15 mrad である (b) では環状検出器に透過波のみではなく回折波も一部取り込まれる。このため (b) の STEM-BF 像と平行ビームで取得した (a) の BF 像は完全には一致しない。取り込み角が 45 mrad の (c) は平行ビーム条件での暗視野 / ウィークビーム法に対応し、転位のコントラストがシャープに浮かび上がっている。しかし同時に散乱コントラストも検出されるため、亀裂先端に析出している球状の珪化銅による Z コントラストも見られるようになる。更に取り込み角を大きくした (d) では、もはや転位像のコントラストはほとんど見られず散乱コントラストによる珪化銅の Z コントラストがより鮮明に見られる。このように STEM による転位のトモグラフィ観察には BF および LAADF の条件が適していると考えられる。次に、バックグラウンドのコントラストについて述べる。

図 6 (a), (b) にシリコン結晶中の亀裂先端近傍に発生した転位の平行ビーム BF 像および STEM-BF 像を示す。なお、膜面と電子線の入射方向は共に [001] である。(b) の STEM-BF 像でも回折コントラストを使って結像させている

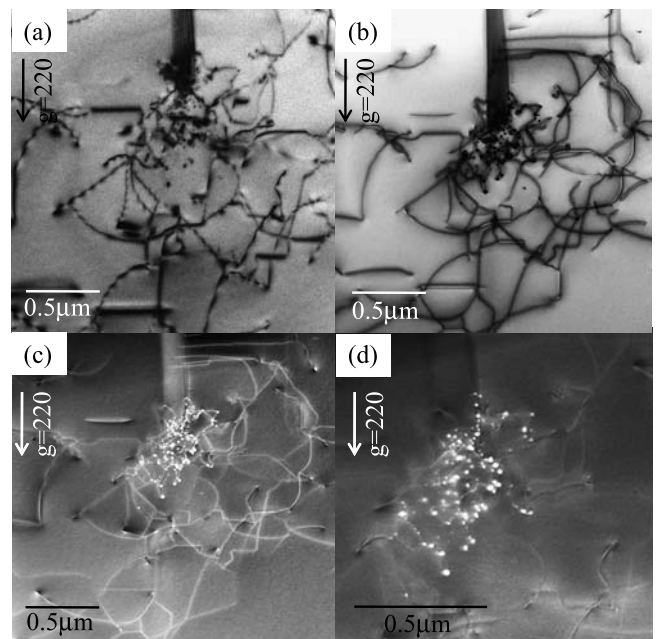


図 5 平行ビーム法, STEM による転位の見え方の相違。 $g = 220$, 膜面, 入射方位 [001]。
(a) 平行ビーム BF, (b) STEM-BF, (c) ADF, (d) HAADF。

ため、長周期のバックグラウンドコントラスト変化がある程度残っている。しかし亀裂や転位近傍に着目してみると、(a)で見られる幅の狭いフリンジが (b) では消失していることが分かる。図 7 に STEM-BF 法で $g=220$ に保ち $\pm 70^\circ$ 試料を傾斜させた後に filtered back projection 法によって再構築した転位と亀裂の像を示す。ここでは、 $[\bar{1}10]$ 方向を軸として再構築像を回転させ、その時の電子線入射方向が $[001]$ 方向となす角度を左肩に示している。このようにバックグラウンドの回折コントラストを一様にするにより、再構築像のバックグラウンドに偽像と呼ばれるアーティファクトがほとんど現れず亀裂と転位のみを再構築することが可能となる。

TEM 観察に用いられる試料は薄膜に限られるため、バルク中の転位構造をより反映した観察像を得るためには、なるべく厚い試料を用いる必要がある。しかし、試料を厚くする事により電子線透過能が低下し転位像が不明瞭となる。この問題は一般の TEM 観察でも同様に生じるが、試料を高い角度まで傾斜させる必要があるトモグラフィ観察では特に深刻となる。ここで、図 8 (a), (b) で示す様に試料厚さを d とすると、試料を θ 傾斜させたときの見かけの試料厚さは $d/\cos\theta$ で表される。この見かけの試料厚さは (c) で示すように始めは θ が変化してもほとんど変化しないが、傾斜角度が 50° を超えたあたりから急激に増加を始め、 60° では元の試料厚さの 2 倍、 70° では 3 倍にも達する。 60° を超えてからの観

察像の質と量が再構築像の像質を特に決定するため、一般の二次元観察で用いる試料より薄い試料を用いた方が質の高い再構築像が得られる。しかし膜厚を薄くすると、得られる深さ方向の情報が減少するためにそのトレードオフが重要となる。なお、前述の STEM 法は平行ビーム条件下での BF, DF, WBDF 法と比べ、比較的厚い試料でもバックグラウンドと転位のコントラストの差が強く出る事から転位のトモグラフィ観察に有効である。また、電子線の試料透過能は加速電圧にも依存するため、より厚い試料の観察を行うために加速電圧を上げることも有効である。特に、超高圧電子顕微鏡 (HVEM) は 1000 kV 以上の加速電圧をかけることが可能であることから、HVEM 法と電子線トモグラフィーを組み合わせた HVEM-トモグラフィーが転位の三次元構造解析に特に有効な手段となる。

図 9 に超高圧電子顕微鏡 (JEM-1300NEF) で観察した亀裂先端近傍の平行ビーム条件での連続傾斜像の一部を示す (BF)。亀裂のフリンジと傾斜角度から試料厚さは約 2 ミクロンであり、図 6 と比べ深さ方向に多くの転位が含まれていることが分かる。このように試料が厚くなることで深さ方向に含まれる転位セグメントの量が増え、転位構造の把握がより容易になる。電子線トモグラフィ観察と転位の消滅実験から、転位のバーガースベクトル・這り面を解析した結果、亀

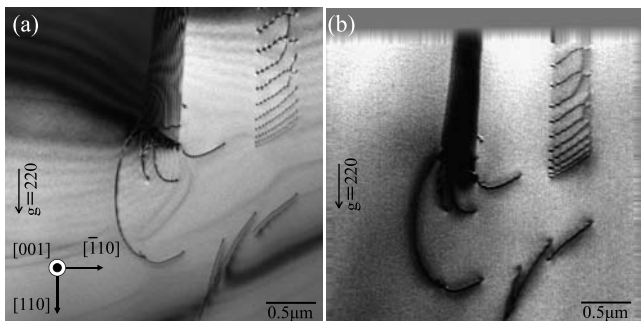


図 6 亀裂先端転位像. (a) 平行ビーム BF, (b) STEM-BF.

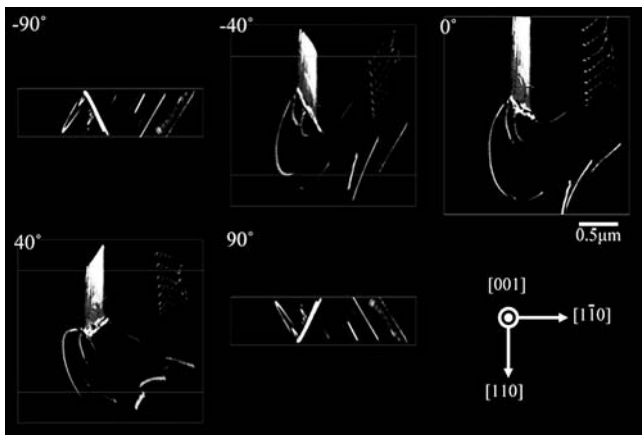


図 7 図 6 の STEM 像から得られた亀裂と亀裂先端転位の再構築像。結晶方位は傾斜角度が 0° の時の結晶座標系。

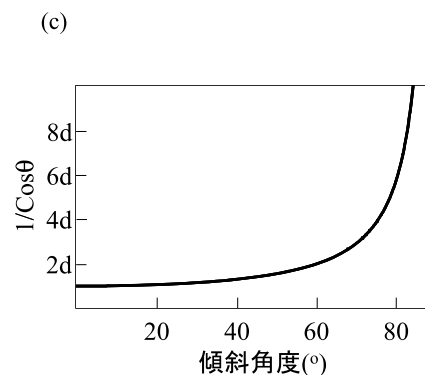
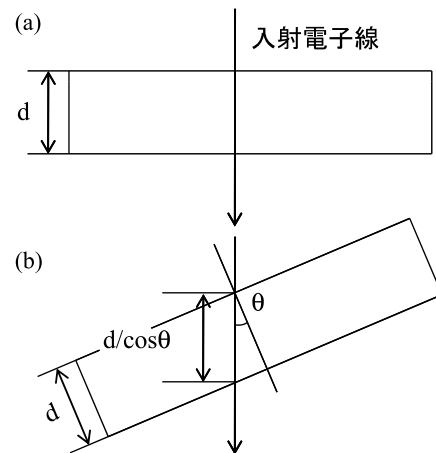


図 8 (a) 厚さ d の試料における膜面入射, (b) 試料傾斜時の見かけの厚さ, (c) 試料の傾斜角度 θ と見かけの試料厚さとの関係

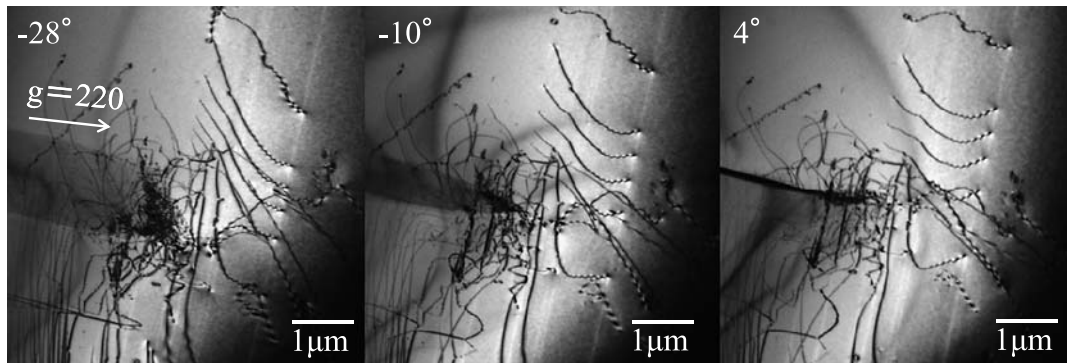


図9 超高压電子顕微鏡内での連続傾斜像の一部 (BF)

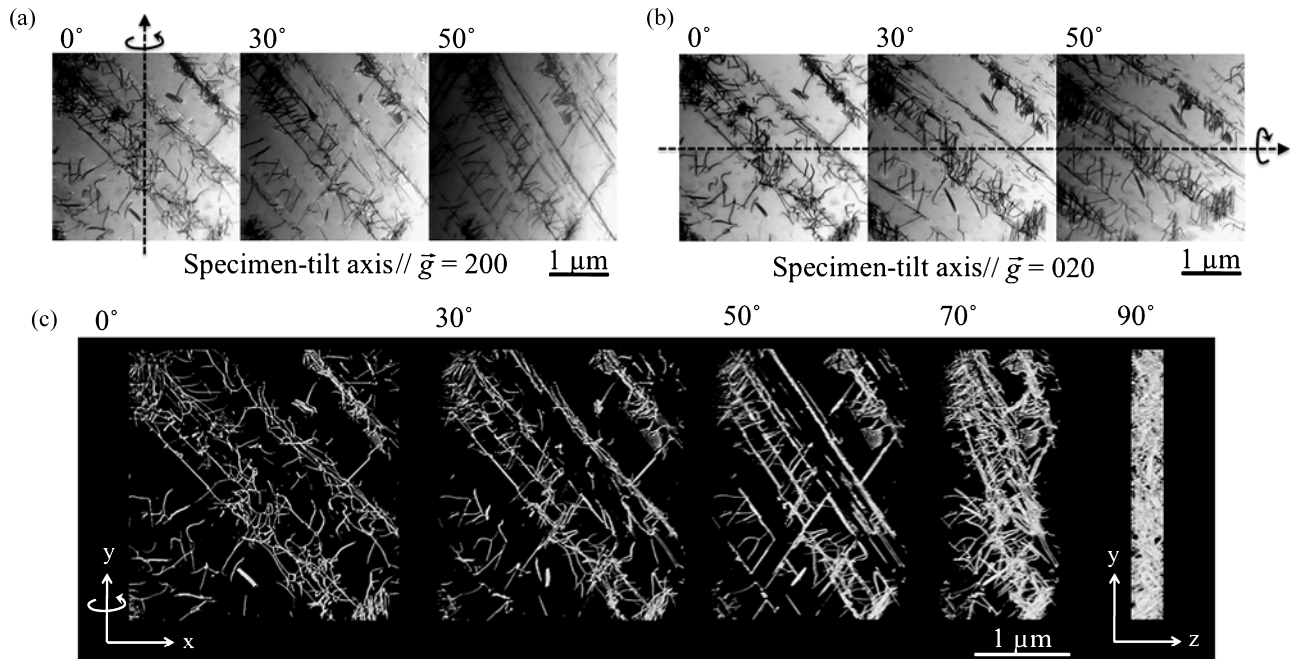


図10 2波励起条件下で連続傾斜した走査透過電子顕微鏡明視野像の一部¹⁹⁾. (a) 試料傾斜軸と $g = 200$ が平行. (b) 試料傾斜軸と $g = 020$ が平行. (c) (a) および (b) の連続傾斜像から再構築した3D 転位像

裂側面にある転位群は発生初期から頻繁に交叉迂りを起こしていることが明らかとなっている。

先に述べたように、トモグラフィ観察では g を固定して観察するため、その g と垂直なバーガースベクトルを持つ転位は消滅してしまう。これを補うために、同じ視野で直行する二つの軸でそれぞれ試料を連続傾斜させて観察を行う、いわゆる dual-axis 法がある¹⁸⁾。この手法は本来、傾斜角度が 90° とれないために生じる missing wedge による再構築像の劣化を回避するために考案されたものであるが、複数のバーガースベクトルを持つ転位が同視野内に有る際の転位観察にも有効である。

図10はオーステナイト網中に存在する転位のSTEM像である¹⁹⁾。(a)、(b)はそれぞれ $g = 200, 020$ で観察したときの像であり、回転軸は g と平行である。この時、(a)では $[200]$ に垂直な、(b)では $[020]$ に垂直なバーガースベクトルを持つ転位が消滅しているため、それぞれの連続傾斜像からだ

けでは、本来存在しているすべての転位を一度に再構築することができない。そこで、これら二つの連続傾斜像を用いて再構築を行うと、(c)が示すように試料中に存在しているすべての転位が再構築される。なお、それぞれの連続傾斜像から観察された転位を再構築し、コンピュータ上で再構築像をあわせて一つの像にすることも可能であるが、二軸傾斜を考慮した再構築をかける事で、ミッシングウェッジの低減と同等の再構築像の向上が期待される。二軸傾斜像を用いた再構築は軸合わせ等に多くの時間を要するが、傾斜角度を大きくとれない場合や、特定の回折条件で観察する際に像が消滅するような回折コントラストを用いたトモグラフィ観察において大変有効な手段となり得る。

4. おわりに

電子線トモグラフィーが結晶性材料に用いられ始めてまだ間もないが、すでに回折コントラストを用いた三次元構造観

察も活発に行われており正に日進月歩である。より像質の高い転位の再構築像を得るための課題として、傾斜角度の増加、連続傾斜における g の保持、電子線透過能の向上、バックグラウンドに現れるノイズの低減等が挙げられる。その中で、STEM は回折コントラストに起因するバックグラウンドのノイズの低減ための手段となり得るが、その転位の像解釈については更に議論を詰める必要がある。今後、電子線トモグラフィは転位の構造解析手法の一つとして、急速にその普及が進んでいくものと期待される。

謝 辞

本稿を執筆するに当たり、図 3, 4 は Taylor & Francis Group および図 10 は日本金属学会からそれぞれ転載許可を頂いた。なお本研究の一部は科学研究費補助金 (22246090, 22760544) の支援を受けた。感謝申し上げます。

文 献

- 1) Taylor, G.I.: *Proc. Roy. Soc.*, **A145**, 362–404 (1934)
- 2) Orowan, Z.: *Z. Phys.*, **89**, 605–614 (1934)
- 3) Orowan, Z.: *Z. Phys.*, **89**, 615–633 (1934)
- 4) Polanyi, Z.: *Z. Phys.*, **89**, 660–664 (1934)
- 5) Hirsch, P.B., Horne, R.W. and Whelan, M.J.: *Philos. Mag.*, **1**, 677–684 (1956)
- 6) Bollmann, W.: *Phys. Rev.*, **103**, 1588–1589 (1956)
- 7) Radon, J.: *Ber. Verh. Sächs. Akad.*, **69**, 262–277 (1917)
- 8) Klug, A. and Rosier, D.J.D.: *Nature*, **212**, 29–32 (1966)
- 9) 金子賢治, 馬場則男, 陣内浩司: 顕微鏡, **45**, 37–41 (2010)
- 10) Kimura, K., Hata, S., Matsumura, S. and Horiuchi, T.: *J. Electron Microsc.*, **54**, 373–377 (2005)
- 11) <http://www.melbuild.com/>
- 12) 波多 聡, 宮崎裕也, 田中将己, 東田賢二: まてりあ, **46**, 785 (2007)
- 13) Barnard, J.S., Sharp, J., Tong, J.R. and Midgley, P.A.: *Philos. Mag.*, **86**, 4901–4922 (2006)
- 14) Barnard, J.S., Sharp, J., Tong, J.R. and Midgley, P.A.: *Science*, **313**, 319 (2006)
- 15) Sharp, J.H., Barnard, J.S., Kaneko, K., Higashida, K. and Midgley, P.A.: *J. Phys. Conf. Ser.*, **126**, 012013 (2008)
- 16) Tanaka, M., Higashida, K., Kaneko, K., Hata, S. and Mitsuhashi, M.: *Scripta Mater.*, **59**, 901–904 (2008)
- 17) Tanaka, M., Honda, M., Mitsuhashi, M., Hata, S., Kaneko, K. and Higashida, K.: *Mater. Trans.*, **49**, 1953–1956 (2008)
- 18) Penczek, P., Marko, M., Buttle, K. and Frank, J.: *Ultramicroscopy*, **60**, 393–410 (1995)
- 19) 光原昌寿, 波多 聡, 池田賢一, 中島英治, 田中将己, 東田賢二: まてりあ, **48**, 610 (2009)