



逆 X 線光電子ホログラフィーを用いた 三次元 (3D) 原子像の再生

Reconstruction of a Three Dimensional (3D) Atomic Image using Internal-Detector Electron Holography

上坂 彰朗^a, 林 好一^b, 松下 智裕^c,
新井 重俊^a

Akio Uesaka, Kouichi Hayashi, Tomohiro Matsushita
and Shigetoshi Arai

^a株式会社堀場製作所

^b東北大学金属材料研究所

^c財団法人高輝度光科学研究センター

要 旨 逆 X 線光電子ホログラフィー (Internal-Detector Electron Holography) は, 実験室レベルで特定原子周辺の三次元 (3D) 原子イメージングを可能にする技術であり, 材料や表面科学の分野などにおいて有望な構造解析技術である. 本稿では, 本技術の原理と走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた SrTiO₃ 単結晶の測定結果について紹介する. SPEA-MEM と呼ぶ原子像再生アルゴリズムを用いることにより, 軽元素である O 原子も鮮明に再生され, 高精度な SrTiO₃ 単結晶の 3D 原子像が得られた.

キーワード: ホログラフィー, 走査型電子顕微鏡, ナノ構造解析, 表面

1. 序 章

昨今, 材料開発の現場において, 原子レベルでの構造の理解は必須となっている. 特に, 高分解能透過型電子顕微鏡をはじめ, 電子線を利用する構造解析技術は広く用いられている. 例えば, 電子線後方散乱回折パターン (EBSP)¹⁾ を解析することにより, 試料の結晶方位が明らかになる. 他にも, 電子線のエネルギーロスを利用した電子エネルギー損失分光法 (EELS)²⁾ もよく知られた手法である.

しかし, これらの方法からは, 直接的に三次元 (3D) で結晶構造を決定できない. 一方, 筆者らが提唱している逆 X 線光電子ホログラフィー³⁻⁶⁾ とは, 電子波のホログラムを記録することにより, 特定原子周辺の原子配列を 3D で可視化する技術である.

なお, 電子線ホログラフィーといえば, エミッターからの電子線を参照波と物体波に分割し, それらの干渉パターンから位相情報を取得し, 試料中の磁力線の観察を行う手法がよく知られている⁷⁾. 逆 X 線光電子ホログラフィーとは, それとは異なる原理に基づく構造解析技術の一つである.

本手法は, 最近, 注目されている原子分解能ホログラフィー技術の中でも最も新しい技術である⁸⁾. 特徴としては, SPring-8 や J-PARK などの大型実験施設を要せず, 汎用 SEM を特殊な改造なしに用いて測定可能なため, 実験室レベルでの実験が可能である. さらに, 初期モデル不要で一意的に 3D 原子像を再生できるため, 容易に特定原子周辺の局所構造解析が可能になるという利点もある. そのため, 物性の分野だけでなく, 化学分野や鉱物学, ひいてはバイオの分野への, 応用の広がりが期待される.

2. 理 論

原子分解能ホログラフィーとは, 光電子^{9,10)} や蛍光 X 線^{11,12)} の試料からの散乱・干渉によって形成される原子分解能ホログラムを測定し, フーリエ変換等を用いた解析を行うことにより, 目的原子周辺の 3D 原子像を再生する技術である. 半径数 nm の原子像が得られるため, 従来にない中距離局所構造解析技術として期待されている. しかしながら, 光電子ホログラフィーや蛍光 X 線ホログラフィーでは, 高輝度かつエネルギー可変な X 線源が必要である. したがって, 放射光実験施設等が不可欠であり, 普及に制限があった. そこで, 我々は光電子ホログラフィーの時間反転した物理過程を利用した逆 X 線光電子ホログラフィー^{5,6)} を考案した. 本手法は, X 線の代わりに電子線を用いるため, 実験室レベルでホログラムが測定可能となる.

従来の光電子ホログラフィーの原理を図 1 (a) に示す. 光電子ホログラフィーでは, 試料に X 線を照射し, 試料中の目的原子から発生した光電子を測定する. 光電子波の一部は周辺の原子により散乱され, 散乱していない光電子波と干渉する. したがって, 光電子強度の角度分布を二次元的に測定することによりホログラムが得られる. 一方, 図 1 (b) に示す逆 X 線光電子ホログラフィーでは, 試料に電子線を照射し, 試料中の目的原子から発生する特性 X 線を測定する. 電子線を試料に照射すると, 散乱しない電子波と周辺原子によって散乱した電子波の干渉が目的原子位置で生じる. この干渉は原子の位置関係及び電子線の方位に依存するため, 電子線の照射角度により干渉具合が異なる. その結果, 目的原子から発生する特性 X 線にも強度変調が生じるため, 電子線の照射角度を変えながら, 特性 X 線の強度を各点で測定することによりホログラムが取得できる. どちらの手法で測定されたホログラムも等価であり, 目的原子周辺の原子配列情報を持っている.

逆 X 線光電子ホログラフィーでは, ホログラム測定の容易さと測定されたホログラム精度は, 照射する電子線のエネルギーに依存する. そこで, 我々は, 電子線のエネルギーに

^a 〒 601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地
TEL: 075-325-5040; FAX: 075-315-3068
2011 年 9 月 14 日受付

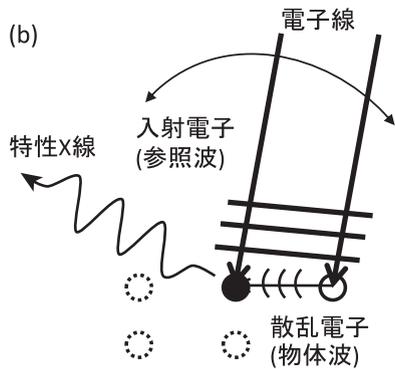
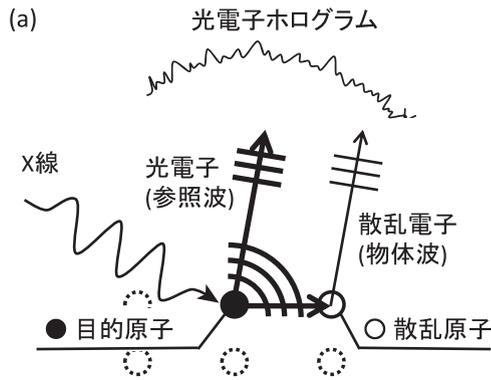


図1 (a) 光電子ホログラフィーの原理図. (b) 逆 X 線光電子ホログラフィーの原理図.

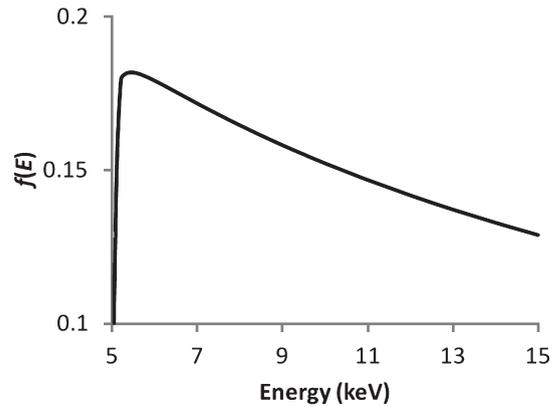


図2 Ti-Kα 特性 X 線測定におけるエネルギーに対する $f(E)$ の値¹³⁾

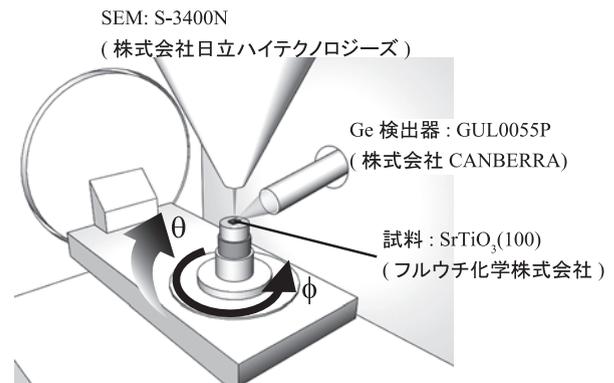


図3 測定配置図⁶⁾

対する特性 X 線の発生確率とホログラムの振幅から求められる関数 $f(E)$ を定義し、測りやすさの指標とした。モンテカルロシミュレーションを用いて $f(E)$ の計算を行うことにより、逆 X 線光電子ホログラフィーの測定における最適な電子線のエネルギーを算定した¹³⁾。図 2 に、 SrTiO_3 を試料とし、Ti-Kα 特性 X 線からホログラム測定を行った場合の $f(E)$ を示す。図 2 に示すように、5.5 ~ 6.0 keV 付近で $f(E)$ が最大になっているため、そのエネルギーの電子線で測定を行えば、最も高精度な測定結果が得られることが分かる。

3. 測定

実際の測定では、電子線の加速電圧を細かく調節できる電子銃と、照射角度と方位を変えるための電子制御ステージが必要である。そこで、我々は、それらの要件を満たした日立ハイテクノロジーズ社製の走査型電子顕微鏡 (S-3400N) を用いた。また、CANBERRA 社製のエネルギー分散型 Ge 検出器である GUL0055P を用いて、試料から発生する特性 X 線のエネルギースペクトルを測定した。図 3 にそれらを組み合わせた測定配置図を示す。試料には、フルウチ化学社製の $\text{SrTiO}_3(100)$ を用いた。本研究では、SEM 中の試料ステージを利用して、試料に対する電子線の照射角度を変えながら、各点での X 線エネルギースペクトルを二次元的に測定し、目的原子である Ti 由来の特性 X 線の強度を算出する。SEM の加速電圧を 6.00 kV として得られたホログラムを図 4 (a) に示す。

図 4 (a) には、EBSP 等でも観察される菊池線に似た構造がみられる。インバース蛍光 X 線¹²⁾ ホログラムでみられる同様の構造が X 線定在波線とよばれることから、我々は電子定在波線と名付けた。また、目的原子周辺の原子が電子レンズとして振舞うことによる前方散乱ピークが特徴的に観察されている。これらの 2 つの特長は、図 4 (b) に示すシミュレーション¹⁴⁾ によるホログラムや、従来の光電子ホログラフィーによるホログラムでも見られる。

4. 解析

得られたホログラムから、3D 原子像の再生を行う。従来の原子分解能ホログラフィーでは、フーリエ変換による原子像再生が一般的であった¹⁵⁾。しかしながら、フーリエ変換ベースの計算法を用いて光電子ホログラムや逆 X 線光電子ホログラムを再生させても、電子線の多重散乱や位相シフトの影響から結果が芳しくない¹⁶⁾。そこで、多重散乱や位相シフトを考慮に入れた新しい計算方法として、最近、Scattering Pattern Extraction Algorithm using the Maximum-Entropy Method (SPEA-MEM) を提唱した¹⁷⁾。これは、実空間上にボクセルを定義して、原子像からホログラムを高速変換し、計算したホログラムと実験で得られたホログラムとでフィッティングを行うことにより、原子像を求める手法である。これにより、高精度かつ鮮明に原子像を再生させることが可能となる。

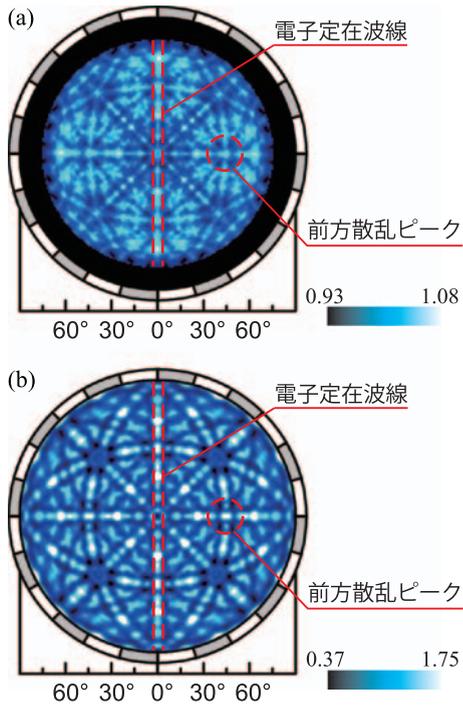


図4 (a) 測定によるホログラム (AccV = 6.00 kV). (b) シミュレーションによるホログラム (6.00 keV, 25 Å).

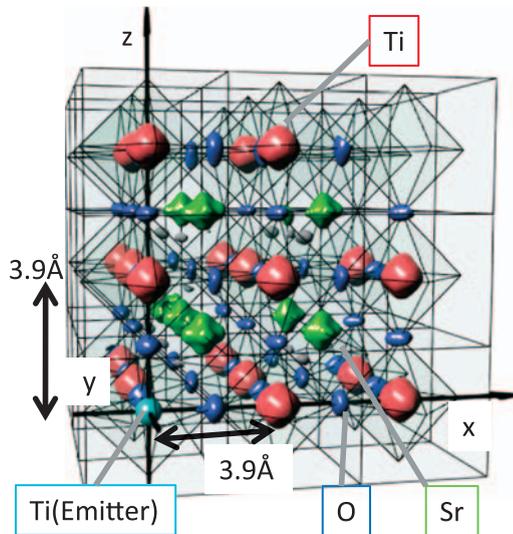


図5 再生させた3D原子像⁶⁾.

SPEA-MEMを用いて、図4(a)に示すホログラムから再生させた原子像を図5(a)に示す。緑色はSr原子、赤色はTi原子、青色の原子はO原子をそれぞれ示している。原子以外の像(アーティファクト)はほとんど無く、それぞれの原子は理想位置に鮮明に再生されていることがわかる。なお、Ti原子の方がO原子よりも高強度に再生されたが、これは、Tiの原子番号がOよりも大きいため、散乱強度が大きくなることに由来する。また、球形に近い形で再生されているTi原子やSr原子と違い、O原子は横に広がっているが、これは、O原子の位置ゆらぎに基づくものである。このように、

軽元素の微細なゆらぎも観察できることから、逆X線光電子ホログラフィーは、軽元素にも非常に敏感な測定手法であるといえる。

5. 結論

本稿では、新しい局所構造解析技術である逆X線光電子ホログラフィーの解説を行い、標準試料として用いたSrTiO₃の測定結果の紹介を行った。本手法は、精密な3D原子像による高度な構造解析技術を提供できるため、応用面での将来性は有望である。本研究は始まったばかりであり、電子の加速電圧を変更し多重エネルギーホログラムの測定を行うことにより、更なる原子像の高精度化も可能である。さらに、本手法は、電子線を使用するため、表面敏感な分析手法であり、薄膜測定や表面測定にも向いている¹³⁾。今後は、強磁性半導体薄膜等の応用試料の測定を行い、更なる技術確立を目指したい。

謝辞

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の平成20年度大学発事業創出実用化研究開発事業の一環として行われた。

文献

- 1) Venables, J.A. and Harland, C.J.: *Phil. Mag.*, 27, 1193 (1973)
- 2) Egerton, R.F.: *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum, New York, (1986)
- 3) Tong, S.Y. and Huang, H.: *Surf. Rev. Lett.*, 5, 971 (1998)
- 4) Spence, J.C.H. and Koch, C.: *Phys. Rev. Lett.*, 86, 5510 (2001)
- 5) Hayashi, K., Matsushita, T. and Matsubara, E.: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75, 053601 (2006)
- 6) Uesaka, A., Hayashi, K., Matsushita, T. and Arai, S.: *Phys. Rev. Lett.*, 107, 045502 (2011)
- 7) Tonomura, A., Matsuda, T., Endo, J., Arii, T. and Mihama, K.: *Phys. Rev. Lett.*, 44, 1430 (1980)
- 8) Hayashi, K.: *Advances in Imaging and Electron Physics*, 140, 119 (2006)
- 9) Szöke, A.: in Attwood, D.T. and Bokor, J. (Eds.), *Short Wavelength Coherent Radiation: Generation and Applications*, AIP Conf. Proc. No. 147, AIP, New York, 361 (1986)
- 10) Barton, J.J.: *Phys. Rev. Lett.*, 61, 1356 (1988)
- 11) Tegze, M. and Faigel, G.: *Nature*, 380, 49 (1996)
- 12) Gog, T., Len, P.M., Materlik, G., Bahr, D., Fadley, C.S. and Sanchez-Hanke, C.: *Phys. Rev. Lett.*, 76, 3132 (1996)
- 13) Uesaka, A., Hayashi, K., Matsushita, T. and Arai, S.: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 9, 334 (2011)
- 14) Matsushita, T., Matsui, F., Daimon, H. and Hayashi, K.: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 178-179, 195 (2010)
- 15) Barton, J.J.: *Phys. Rev. Lett.*, 67, 3106 (1991)
- 16) Len, P.M., Denlinger, J.D., Rotenberg, E., Kevan, S.D., Tonner, B.P., Chen, Y., Van Hove, M.A. and Fadley, C.S.: *Phys. Rev. B*, 59, 5857 (1999)
- 17) Matsushita, T., Guo, F.Z., Suzuki, M., Matsui, F., Daimon, H. and Hayashi, K.: *Phys. Rev. B*, 78, 144111 (2008)