

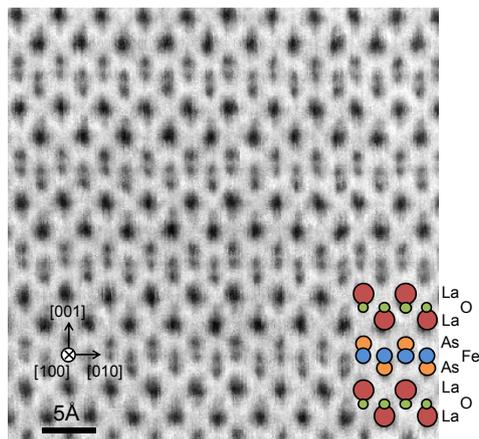
## 原子分解能 STEM による材料界面・微構造の解析

## Analysis of interface and microstructure of materials by atomic resolution STEM

東大工<sup>1</sup>, JFCC<sup>2</sup> °藤平哲也<sup>1</sup>, 柴田直哉<sup>1</sup>, 溝口照康<sup>1</sup>, 幾原雄一<sup>1,2</sup>Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, JFCC<sup>2</sup>, °Tetsuya Tohei<sup>1</sup>, Naoya Shibata<sup>1</sup>, Teruyasu Mizoguchi<sup>1</sup>, Yuichi Ikuhara<sup>1,2</sup>

E-mail: tohei@sigma.t.u-tokyo.ac.jp

セラミックスや半導体材料の機能・物性はしばしば転位や粒界・界面, 不純物元素といった格子欠陥における特異的な原子構造, 電子状態が起源となってもたらされる. 収差補正技術をはじめとする近年の透過型電子顕微鏡技術の進展により, これらの局所構造や機能発現元素 (機能元素) を一原子カラムのレベルで解析することが可能になってきている. 走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いた高角度散乱暗視野 (HAADF) 法による観察では, Z コントラストにより直感的な像解釈に基づく原子構造の解析が可能である. ごく最近, 低角度の透過波領域に環状検出器を用いることにより, 軽元素可視性とコントラストの堅牢性を兼ね備えた観察が可能となる原子分解能環状明視野法 (Annular Bright Field, ABF) が開発され[1,2], 酸化物, 窒化物のアニオン副格子も含めた原子構造の解析や, エネルギー材料として重要なリチウム化合物, 水素化合物の解析などへの応用がすでに進められている. さらに, エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) や電子エネルギー損失分光 (EELS) 測定により, 構成元素種や化学状態に関する情報が元素選択的に得られる. これらの観察・分析を球面収差補正技術により得られるサブ Å の電子プローブを用いて行うことにより, 原子レベル解析が可能となる. 一例として, 2008 年に  $T_c=28$  K の超伝導が初めて発見された  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  化合物の ABF-STEM 像を図に示す. ABF 像では原子カラム位置が暗コントラストとして観察される. 図の ABF 像において, La-O 層と Fe-As 層が交互に積層した化合物の結晶構造が原子レベルで明瞭に観察され, La 原子ジグザグ列の中央に位置する酸素サイトに対応するコントラストも観察されている. 一方で, HAADF および ABF による像観察からは, 微量に添加した軽元素のフッ素ドーパントの有無や存在サイトを特定することは困難である. それに対し, フッ素 K 端 EELS スペクトル強度は La ジグザグ層の中央で大きくなり, ドーパントとして添加したフッ素が確かに O サイトに置換している様子が本観察により初めて原子レベルで直接

図  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  化合物の ABF-STEM 像

確認された[3]. このように, HAADF, ABF による像観察と EELS や EDS による分析を併用した原子分解能 STEM 観察は, 軽元素ドーパントや近い原子番号を持つ原子種の元素識別も含めた原子レベル材料微構造の解析において非常に有力な手段になるといえる.

【参考文献】 [1] Okunishi *et al.*, Microscopy and Microanalysis (2009) [2] S. D. Findlay *et al.*, Appl. Phys. Lett. 95, 191913 (2009) [3] T. Tohei *et al.*, Appl. Phys. Lett. 95, 193107 (2009)