先端的電子顕微鏡による微細構造解析の現状

Current Status of Local Structure Analyses Using Advanced Electron Microscopy

物質・材料研究機構 〇木本 浩司, 長井 拓郎, 吉川 純, 山下 俊介

National Institute for Materials Science, [°]Koji Kimoto, Takuro Nagai,

Jun Kikkawa, Shunsuke Yamashita

E-mail: kimoto.koji@nims.go.jp

電子顕微鏡では、高い空間分解能で様々な材料評価を行うことができる。走査透過電子顕微鏡 (STEM)像で結晶構造を解析しうるのみでなく、電子エネルギー損失分光法(EELS)により元素分析 や化学結合状態の解析が可能であり、ローレンツ顕微鏡法などにより局所領域の電磁場も可視化 できる。本発表では近年の電子顕微鏡法の進歩について概観し、著者らの研究例を紹介する。

電子の波長 λ [Å] は加速電圧 E_0 [V] として $\lambda = (150/E_0)^{1/2}$ で表される。一般的な透過電子顕微鏡 (E_0 =100~300kV)の波長は 4~2 pm で、実験室系の X 線回折装置と較べ1 桁以上短い。また電子で は可視光に対してと同様にレンズや分光器を作ることができ、複数のレンズを組み合わせて顕微 鏡を作り、実空間と逆空間を切り替えて解析できる。電子と物質との相互作用は、X 線等と較べ て大きいため、試料を薄膜化する必要があるが、微小領域の計測には適していると言える。

電子顕微鏡の像観察の分解能は、波長とレンズ収差により制限されるが、実効的には収差の影響が大きい。近年球面収差補正装置が普及し、STEM像の環状暗視野(ADF)像で 50pm 以下の分解能(*E*₀=300kV)が実現している。しかしいまだ波長の 25 倍で、光学分野で実現されている波長程度の分解能には及ばない。レンズの幾何収差は角度に対する多項式で表され、収差係数は無限に存在する。他方電子顕微鏡で観察している原子の静電ポテンシャルも一定の広がりを持つので、それらを考慮した上で今後の装置開発が進むと思われる。我々は材料応用の観点から、微量元素の検出や、原子位置の計測精度の向上が重要と考え、精度の向上に努めてきた。例えば SiA10N 中のEu 単原子ドーパントの高感度検出(Fig.1)や[1]、ペロブスカイト格子位置の高精度計測[2]、graphene などの 2 D材料の定量計測[3]である。原子位置の計測精度は 5 pm 程度であり、X線構

造解析等には及ばないものの、構造解析法としては使えるレベルに近づきつつあると考えている。 電子顕微鏡における EELS のエネルギー分解能は、電子銃により制限される場合が多く、最も分 解能が良いとされる電界放出型電子銃のエネルギー広がりで 0.3 eV (FWHM) 程度である。電子顕微

鏡用モノクロメーターは近年実用化され、現在 100meV 以下のエネ ルギー分解能が実現している[4]。エネルギー分解能が向上したこ とで、内殻励起スペクトルの微細構造観察がより精密になった。 我々はLiCoO₂中のLi-K 殻励起スペクトルをCo-M 殻励起と区別し、 Li 定量マッピングを行っている(Fig. 2)[5]。エネルギー広がりが 小さくなることは、レンズの色収差の影響を低減できることを意 味しており、低加速電子顕微鏡[6]やローレンツ顕微鏡法[7]の空 間分解能の向上に効果がある。材料研究者からの計測手法のニー ズを正しく捉え、計測手法と材料開発研究双方の発展に寄与でき るように努めたい。

- [1] K. Kimoto, et al., Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 041908.
- [2] K. Kimoto, et al., Ultramicroscopy 110 (2010) 778.
- [3] S. Yamashita, et al., Microscopy 64 (2015) 409.
- [4] K. Kimoto, Microscopy 63 (2014) 337.
- [5] J. Kikkawa, et al., J. Phys. Chem. C 119 (2015) 15823.
- [6] K. Kimoto, et al., Ultramicroscopy 134 (2013) 86.
- [7] T. Nagai, et al. Phys. Rev. B 96 (2017) 100405.

共同研究者(敬称略)の廣崎尚登、三留正則、柳澤圭一(NIMS)、寺田尚平(日立)、末永和知(AIST)、石塚和夫(HREM Research Inc.)、他に感謝します。本研究の一部は、元素戦略拠点(東工大・細野教授)、新学術領域(Mixed Anion, JP16H06440)によるものです



Fig.1 Eu-dopants in β -SiAlON observed by ADF imaging [1].



Fig.2 Li map of charged LiCoO₂ by STEM-EELS with monochromator [5].