

研究終了報告書

「オンライン自動収差補正による 3 次元電子顕微鏡法の開発」

研究期間：2018 年 10 月～2022 年 3 月

研究者：石川 亮

1. 研究のねらい

金属やセラミックスなどの固体物性は、母相とは異なる構造や秩序を有する表面、界面あるいは不純物などの格子欠陥に支配されている。したがって、材料中に点在する格子欠陥の原子・電子状態を詳細に理解し、新たな機能発現を目指した材料設計が極めて重要である。一般に、原子構造や電子構造解析は X 線、中性子線あるいは電子線により行われる。しかし、上述した欠陥群は空間的に局在しており、空間分解能の高い欠陥解析法が必要である。したがって、原子分解能を有する走査透過型電子顕微鏡(STEM)は、格子欠陥構造解析に最適な手法である。近年の収差補正レンズ技術の進展により、サブオングストロームでの構造解析は日常的に行われている。しかしながら、高い空間分解能は観察方向に投影された 2 次元空間内におけるものであり、残された次元である深さ方向への分解能は 2 次元面内と比較して 2 桁以上も悪い。特に、点欠陥などの情報は投影方向に埋もれるため、3 次元での原子分解能を実現することが必要不可欠である。一つの方法として、「深さ断層法」が挙げられる。この方法では、CT スキャン(CT: computed tomograph)のように各深さ位置からの 2 次元断面像を取得し、3 次元構造を再生するが、再生できる構造は深さ分解能に大きく依存する。深さ分解能は λ / α^2 (λ : 電子線の波長(~ 2 pm)、 α : 収束角)に比例するため、大きな収束角を持つ電磁レンズを用いれば良いことになる。しかし、収差補正技術の発展にも関わらず、収束角はせいぜい 20 mrad であり、深さ分解能は 10 nm しかない。本研究では、新たに開発された Delta 型収差補正レンズを用い、大収束角電子顕微鏡(40 - 60 mrad)による 3 次元電子顕微鏡法の開発と応用を目的とした。Delta 型収差補正レンズでは、12 極子レンズ 3 段と転送レンズ 2 段をタンデム化した複雑な光学系を有しており、多数のレンズを短時間で最適化することが困難である。そこで本研究では、原子分解能像を参照したリアルタイムでの自動収差補正技術開発を行った。さらに、得られた最適な光学系と統計的解析手法の組み合わせにより、単原子ドーパントの 3 次元空間分布や表面原子構造解析などの材料科学への応用研究を行った。

2. 研究成果

(1)概要

大収束角電子顕微鏡法を実現するにあたり、最初の課題として残留収差の最適化が挙げられる。本研究課題では Delta 型の収差補正レンズを用いているが、多極子レンズを複数組み合わせるため、パラメータが多く調整が困難である。一般に、Ronchigram と呼ばれる図形を用いた残留収差を計測・補正する手法が商用化されているものの、低次収差の計測精度が低く、最終的にはユーザーの手動補正が必要である。本研究では、原子像から残留収差を最小化する手法の開発を行った。この方法では、原子像を取得しながら、オンラインで像を統計的に評価し、各レンズパラメータの最適化をシリアルに行う。これにより、数分程度で残留収差を最適化することが可能となり、大収束角を利用した原子分解能顕微鏡法の利用が実現した[2]。これらの自動収差補正システムの構築にあたり、日本電子社との連携を図った。

本手法を応用し、大収束化に伴う深さ分解能の向上について検討した。深さ分解能の評価方法は存在しないため(高い分解能での実施例がない)、単原子ドーパントを用いた深さ分解能評価法を新たに提案した。63 mrad の最大収束角を用いることにより、2.1 nm の深さ分解能を初めて達成した[1]。また、本手法を用いることにより、立方晶窒化ホウ素(c-BN)中に埋め込まれた Ce 単原子の3次元位置を原子レベルで特定でき、ドーパント間の二体相関関数を決定した。

最高深さ分解能となる光学系を用いても、3次元での原子分解能観察は依然として困難である。しかし、表面は真空領域と固体の界面であり、統計的解析により3次元原子分解能観察を実現できる余地が残されている。実際、深さ断層法による酸化物表面構造解析を行った結果、 $\pm 0.9 \text{ \AA}$ の誤差で表面高さの決定に成功した[3]。酸化物表面には単原子空孔、複合点欠陥、キルク、レヅジなどの様々な格子欠陥が形成されていることが3次元原子分解能観察により明らかとなった。STEM は、走査プローブ顕微鏡と比較して、(i) 原子種の識別が可能であること、(ii) 面内の空間分解能が極めて高い点(0.5 \AA)において利点がある。また、加熱によるその場観察を行うことで、絶縁体であっても観察が可能であることも同時に明らかとなった。以上より、STEM では、原子レベルで立体構造解析が可能であることが示された。

(2)詳細

「コントラスト最大化による自動収差補正技術の開発[2]」

Delta 型レンズでは 6 回非点まで収差補正可能であるが、高精細な原子像を取得するには 3 次以下の収差を手動で補正する必要がある。しかし、10 程度のパラメータを同時に最適化する必要があり、手動で行うことは困難である。そこで、ユーザーの勘と経験に頼っている部分の自動化を図った。原子像が最も「鮮明」となるように各レンズの調整を行うが、「鮮明度」を様々な統計パラメータで評価した結果、原子像全体の標準偏差は鮮明度と強い相関を持っていることが明らかとなった。図 1a に残留収差量の異なるレンズ状態から得られた原子像(SrTiO_3 , [001]軸入射)を示す。中央に最も鮮明な原子像が出現し、外側に向かって像の鮮明度が低下していることが分かる。図 1b に残留収差に対する像の標準偏差を示す。中央付近で最大化しており、いずれの残留収差も最小化されていると推定できる。続いて、原子分解能像における標準偏差の最大化を利用した自動収差補正アルゴリズムを検討した。低次から残留収差を取り除くことにより、収束が早く、安定性も高いことが分かった。そこで、フォーカス、2

回非点、コマ軸、3回非点の順に残留収差を自動で取り除くプログラムを作成した。本手法により、数分程度でレンズの最適化が可能になりつつある。

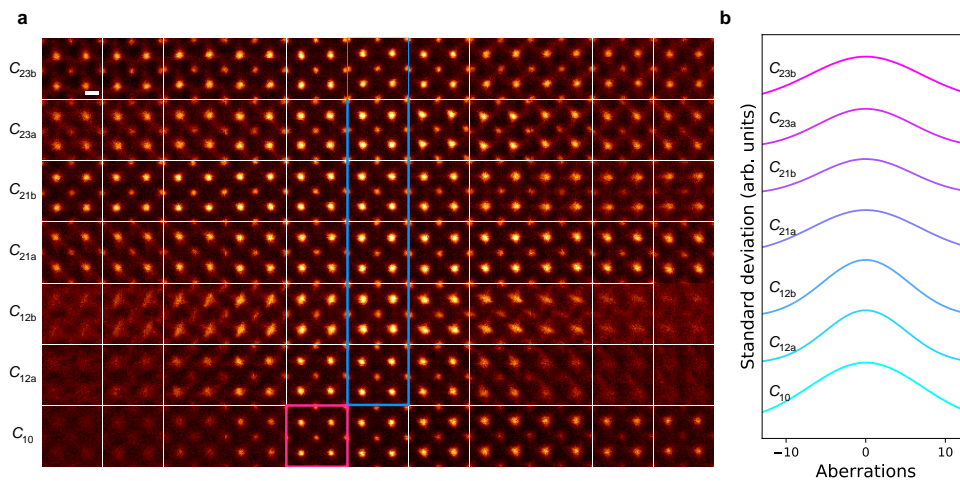


図 1. (a) SrTiO₃[001]入射から得られた収差シリーズの環状暗視野像. (b) 対応する原子像の標準偏差プロファイル.

「大収束角化に伴う深さ分解能の向上[1]」

上述した原子像を利用した自動収差補正法を用い、収束角と深さ分解能の関係について検討した。結晶では、単位胞が周期的に繰り返されるため、深さ分解能のテストには不向きである。しかし、環状暗視野法(ADF-STEM)は重元素に敏感であるため、結晶中に埋め込まれた重元素一つを検出することが可能である。そこで、Ce 単原子をドーピングした立方晶窒化ホウ素(c-BN)を用い、深さ分解能を評価した。図 2 に深さ断層法により得られた ADF-STEM 像((a) 実験像、(b)計算像)を示す。収束角は 30, 40, 50, 63 mrad であり、フォーカス(縦軸)は 4.6 Å ステップである。中央に位置する明るい輝点の広がりには Ce 単原子に起因したコントラストであり、深さ分解能が高い場合、輝点が観察されるフォーカス領域が狭くなる。収束角が 30 mrad の場合、4- 5 nm の広いフォーカス領域において Ce の輝点が観察されている。一方、収束角の増大に伴い、輝点の領域は狭くなり、63 mrad では 2 nm 程度と大きく改善されていることが分かる。このように、自動収差補正と大収束角法を組み合わせることにより、深さ分解能が向上することが明らかとなった。また、本研究で得られた 2.1 nm の深さ分解能は、現在のところ世界最高分解能である。

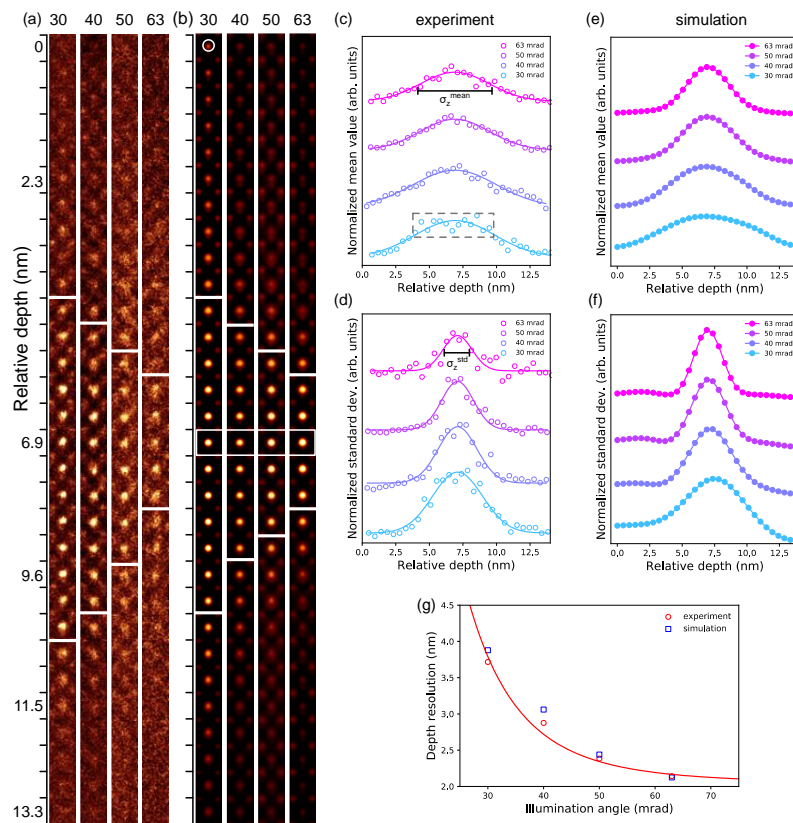


図 2. c-BN:Ce から ADF-STEM 深さ断層法により得られた(a)実験像、(b)計算像. (c)、(e) 実験像および計算像から得られた Ce 原子コラムを含む領域の平均値プロファイル、および(d)、(f) 標準偏差プロファイル. (g) 実験および計算から得られた収束角と深さ分解能の関係.

「深さ断層法による表面原子分解能観察の確立[3]」

大収束化により高い深さ分解能が実現したが、原子スケールでの深さ分解能の実現には1桁以上の改善が要求される。ハードウェアの改善(開発)は容易ではないため、統計的アプローチを用いて表面における3次元原子分解能イメージングを試みた。試料内部の格子欠陥の観察には、電子光学的に高い深さ分解能が必要であるが、表面は真空から試料へと不連続に変化する領域であり、統計的解析により原子レベルでの深さ分解能を実現できる可能性が残されている。深さ断層法では 100 枚程度の原子分解能像を深さ方向に沿って取得するため、統計的評価が可能である。様々な統計パラメータでの評価を行った結果、各原子カラムにおける標準偏差(σ)を平均値(μ)で規格化した σ/μ による深さプロファイルのピーク位置が表面の高さに対応することが明らかとなった。通常用いられる最急降下法によるプロファイルの回帰では、(i) 初期値に強く依存する(局所最小解にトラップされる)、(ii) 回帰誤差を見積もることができない問題点がある。そこで、マルコフ連鎖モンテカルロ法を用いることにより、初期値に依存することなく回帰の最適化が可能となった。また、メトロポリステストを通過したパラメータの分布から回帰誤差の評価も可能となり、表面での深さ分解能は $\pm 0.9\text{\AA}$ を達成できることが明らかとなった。図 3 に深さ断層法により得られた像に基づき再生したチタン酸ストロンチウムの表面立体構造を示す。これまでに TiO_2 が終端面として報告されているが、狭い領域ではあるものの、 SrO 終端面となっている領域が確認された。また、単原子空孔、キック、レッ

ジなどの表面特有の格子欠陥も観察された。このように、深さ断層法を用いることで、表面の立体原子構造観察が実現しつつある。

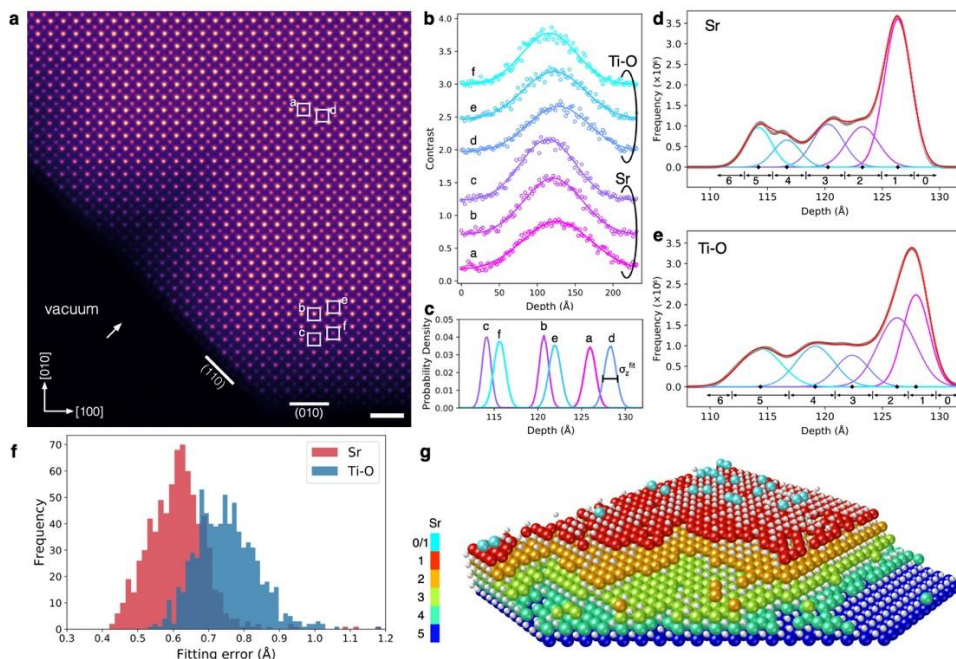


図 3 (a)SrTiO₃[001]入射から観察し、深さ方向へ平均化した ADF-STEM 像. (b) 対応する原子コラムから取得した深さプロファイル. (d) 対応する原子コラムの回帰誤差. (d)、(e) Sr コラム、TiO コラムにおける深さプロファイルの総和を高さ別に分解したプロファイル.

3. 今後の展開

自動収差補正の実装により、大収束角を用いて高い深さ分解能が得られることが明らかとなった。しかし、3次元での原子分解能実現には1桁以上の深さ分解能の改善が必要であり、多くの課題が残されている。特に、ハードウェアの新規開発が今後の進展において重要な役割を果たす。すなわち、さらなる大収束角化が必要不可欠であり、少なくとも 100 mrad (現状では 63 mrad) が必要である。実現には、6 次の幾何収差を補正する新たな電子光学の検討が必要となる。また、装置全体の安定化も重要である。深さ断層法では 5-10 分もの像取得時間を要する。これは、原子スケールでの観察としては、極めて長い時間である。したがって、長時間に渡る機械的・電気的な安定性を実現するハードウェア設計が重要となる。今後は、これらのハードウェア設計を中心に研究を進める。

本研究では、低い深さ分解能であっても表面であれば、3次元原子分解能が達成できることを示した。薄膜を中心とするデバイスなどの酸化物基板の立体構造解析が可能であることを示しており、社会実装に向けた展開が期待される。一方、固体材料中の点欠陥等の観察には、新規ハードウェアの開発が避けられないのが現状である。したがって、5-10 年程度の期間において、現在の手法を拡張することにより実現できるものと考えられる。

4. 自己評価

本研究では、大収束角電子顕微鏡と深さ断層法を組み合わせることにより、3次元での構造解析手法の確立が目的であった。高次収差を取り除くため、極めて複雑な光学系を高度に制御する必要がある。原子像のコントラストを最大化することにより、全てのレンズを比較的短時間での最適化に成功した。また、最適化したレンズ系を用いて、世界最高の深さ分解能 2.1 nm を達成した。試料表面に形成された単原子空孔やその他の格子欠陥についても、深さ断層法とマルコフ連鎖モンテカルロ法を用いた回帰により可視化に成功した。このように、統計に基づく情報アプローチとの融合により、従来よりも多くの知見を実験データから抽出可能であることが明らかとなった。したがって、情報計測アプローチは今後の基礎研究において主流な計測戦略と成りうる事が示唆された。研究費の大部分は高角度分解能2軸ホルダーの開発に利用した。本ホルダーには、加熱機構や反転機構も改造により付与した。これらの開発により、高精度な実験像の取得が実現した。

電子顕微鏡は極めて空間分解能が高いものの、2次元に投影された原子構造解析に特化していた。しかし、本研究により、制約があるものの3次元構造解析に向けた新たな展開が期待される。また、本成果は多くの新規技術開発に立脚しており、今後の基礎研究の推進のシーズとなるものと考えられる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究機関累積件数: 38件

1. **R. Ishikawa**, N. Shibata, T. Taniguchi, Y. Ikuhara, “Three-dimensional imaging of a single dopant in a crystal”, **Physical Review Applied** 13 034064 (2020).

(概要) c-BN中にドーパされたCe単原子の3次元空間分布を決定するため、大収束角電子顕微鏡を用いた深さ断層法による観察を行った。63 mradの大収束角を用いることにより、2.1 nmの深さ分解能を初めて達成した。また、Ceドーパントは完全にランダムに分布しているのではなく、局所的に濃化している領域が確認され、これは炭素不純物に由来すると考えられる。このような局所濃化が発光特性の低下(濃度消光)を引き起こしていると予想される。

2. **R. Ishikawa**, R. Tanaka, S. Morishita, Y. Kohno, H. Sawada, T. Sasaki, M. Ichikawa, M. Hasegawa, N. Shibata, Y. Ikuhara, “Automated geometric aberration correction for large-angle illumination STEM”, **Ultramicroscopy** 222 113215 (2021).

(概要) 収差シリーズの像取得を行うことにより、原子像の最適化に基づく残留収差の最小化について検討した。その結果、原子分解能像のコントラスト最大化を行うことにより、任意の残留収差を最小化できることが明らかとなった。さらに、コントラスト最大化をプログラムに組み込むことにより、原子像に基づく自動収差補正プログラムを作製した。本手法は、暗視野領域に加え、明視野領域においても有効であることが明らかとなった。

3. **R. Ishikawa**, R. Tanaka, K. Kawahara, N. Shibata, Y. Ikuhara, “Atomic-resolution topographic imaging of crystal surfaces”, **ACS Nano** 15 9186-9193 (2021).

(概要) 清浄な酸化物表面(SrTiO_3)を深さ断層法により観察することで、原子分解能での立体構造解析が可能であることを初めて示した。従来報告されてきた TiO_2 終端面に加え、 SrO 終端面の存在を明らかにした。また、単原子空孔、複合原子空孔、キンク、レッジなどの表面特有の格子欠陥の存在についても観察に成功した。

(2) 特許出願

該当なし。

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(3-1) 招待講演

1. **R. Ishikawa**, “Direct atomistic defect observations by depth sectioning and dynamic STEM”, Microscopy and Microanalysis 2021, USA (on-line), Aug. 6, 2021.
2. **R. Ishikawa**, “Three-dimensional imaging by STEM depth sectioning”, PICO 2021, Germany (on-line), May. 4, 2021.
3. **R. Ishikawa**, “Advanced electron microscopy for point defects”, CEMS Topical Meeting, RIKEN (on-line), Oct. 29, 2020.
4. **R. Ishikawa**, “Recent Progresses on atomic-resolution electron microscopy”, Seminars at Monash Centre for Electron Microscopy, Australia (on-line), Aug. 11, 2020.
5. **R. Ishikawa**, “Complex point defect analysis by atomic-resolution STEM”, Pricm10, China, Aug. 22, 2019.

(3-2) 受賞

1. 2021.2. 第42回本多記念研究奨励賞
2. 2021.4. 令和3年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞

(3-3) プレスリリース

該当なし。