

最新超高圧電子顕微鏡法による厚膜組織解析と高速 その場観察

佐藤, 和久
大阪大学超高圧電子顕微鏡センター

<https://hdl.handle.net/2324/7393026>

出版情報 : Materia Japan. 63 (4), pp.236-242, 2024-04-01. Japan Institute of Metals
バージョン :
権利関係 : © 2024 The Japan Institute of Metals and Materials



最新超高压電子顕微鏡法による厚膜組織解析と高速その場観察

佐藤 和 久*

1. はじめに

超高压電子顕微鏡 (High Voltage Electron Microscope: HVEM) は高い透過能 (観察可能試料厚さ) とともに, 高い空間分解能と幅広い観察視野 (約 $1 \text{ nm}^2 \sim 100 \mu\text{m}^2$) を併せ持ち, 数 μm 厚試料の微細組織 (実空間) と構造 (逆空間) を同一視野において観察することができる唯一の手法である. HVEM はバルク状厚膜試料の微細組織解析法として他の実験手法にはない多くの特長を有し, 特に膜厚効果 (薄膜効果) を示す現象の解析に不可欠である. そのため, 加速電圧に対する透過能の評価が 1960 年代から種々試みられてきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾. しかしながら, 観察可能試料厚さは加速電圧だけでなく結像条件や物質にも依存することから, 統一的な見解は得られておらず, 厚膜試料の像コントラストに関連した研究が続けられている⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾. 最近に至り, mass-thickness contrast の試料厚さ依存性が定量的に明らかにされた⁽⁸⁾. 近年, 半導体デバイスにおける故障解析や結晶欠陥への関心の高まりから, 厚膜試料を用いた組織解析が再び注目を集めている. HVEM 観察では, 高エネルギー電子による照射損傷は不可避であるが, 蓄積された多くの知見をもとに, 特に生物系試料では制御されたドーズ量のもとで観察が行われている⁽⁹⁾. 金属においても, 例えば, マグネシウム合金は弾き出し損傷の閾値エネルギーが低く照射損傷が懸念される⁽¹⁰⁾, 走査透過電子顕微鏡法 (STEM) の利用により, 加速電圧 1 MV にて厚膜試料の 3 次元構造解析が実現している⁽¹¹⁾. さらに, 3.(3) 節にて後述するように, ミリ秒オーダーでの時間分解観察は弾き出し損傷 (knock-on atom displacement) 抑制に極めて有効である.

HVEM における最近の手法的な発展として, STEM 像の分解能向上 (約 2 nm) とクライオステージの開発が挙げられ

る. 前者では, 収束ビームに起因して等厚干渉縞や等傾角干渉縞が現れず, 結像系レンズに起因する色収差の影響も無いことなど, 平行ビームを用いた透過電子顕微鏡法 (TEM) とは異なる特長を有しており⁽¹²⁾, 厚膜試料における微細組織解析に有用である⁽¹³⁾. 後者のクライオ電子顕微鏡法は, 電子照射損傷に敏感な生物試料やソフトマテリアルの観察に有効である. さらに近年, 電子直接検出型カメラの発達により, 時間分解能も著しく向上しつつある⁽¹⁴⁾.

本稿では, 最新 HVEM を用いた半導体厚膜試料中の格子欠陥の観察と強誘電体ドメイン構造の電場印加その場観察に関する著者らの最近の研究について概説し, HVEM の効用と魅力の一端を紹介したい.

2. 物質・生命科学超高压電子顕微鏡

本稿で紹介する研究は, いずれも大阪大学超高压電子顕微鏡センターに設置の物質・生命科学超高压電子顕微鏡 (JEOL JEM-1000EES, 加速電圧: 1 MV, 2014 年度設置) を用いて実施した. 本装置の特徴として, 3 段照射系による STEM 機能 (分解能 2 nm), 電子直接検出型 CMOS カメラ (Gatan K2IS) を用いた高速観察 (最速 1600 フレーム/秒) ならびに単電子カウンティングによる超解像撮影が挙げられる. 電子直接検出の原理と TEM 観察における利点は宮崎と村田による解説等を参照されたい⁽¹⁵⁾. なお, 本 HVEM の電子源は LaB₆ フィラメントであり, TEM の点分解能は 0.16 nm である (1 MV). さらに, 液体窒素冷却下で極めて安定に稼働するクライオ専用試料ステージを搭載可能であり, 上記の高速カメラと併用することにより, 電子照射損傷を極限まで抑えた条件下での観察が可能である⁽⁹⁾. 対物レンズのポールピースギャップが広く, 試料室空間が大きいことも特徴である (電子線トモグラフィーや各種その場観察に有効). 試

* 大阪大学超高压電子顕微鏡センター; 准教授 (〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 7-1)

Advances in Characterization of Thick Specimens and Time-Resolved *In-situ* Observation by Modern High Voltage Electron Microscopy; Kazuhisa Sato (Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, Ibaraki)

Keywords: high-voltage electron microscopy, maximum usable thickness, crystal defects, threading dislocations, in-situ observation, cryo-electron microscopy, direct electron detection camera

2023 年 10 月 5 日受理 [doi:10.2320/materia.63.236]

料室はターボ分子ポンプとスパッタイオンポンプにより排気され、約 $1\text{--}2 \times 10^{-5}$ Pa の真空度に保持されている。通常型試料ステージとクライオ専用試料ステージは数年毎に定期的に交換して装置を運用することとなっている。個々の実験・観察条件は以下の各節に記載する。

3. 物質・生命科学超高压電子顕微鏡を用いた研究成果

(1) 厚膜半導体試料中の転位を用いた観察可能厚さの定量評価

HVEM を用いた観察可能厚さの評価はこれまで種々試みられてきたが、統一的な見解は得られていない。文献調査の結果、(1)観察視野における試料厚さを精確に評価する、(2)観察可能厚さの評価に際して視認性に関する曖昧さを避ける統一的な基準を導入する、の2点の重要性を認識した。条件(1)の試料厚さ評価は、集束イオンビーム(FIB)加工を用いて楔形状の TEM 試料を作製し、走査電子顕微鏡(SEM)を用いて形態観察を行うことにより可能である。条件(2)の基準として、結晶中の転位線幅に着目し、本研究では ξ_g/π 以下の転位線を観察可能と判断することとした⁽¹⁶⁾。ここで、 ξ_g は2波筋起における回折波の消衰距離を表す。これらを踏まえて、最新 HVEM を用いた結晶材料における観察可能厚さの定量評価を行った^{(17)–(19)}。本節では主に 1MV-STEM を用いた観察可能厚さ評価に関して、GaN 楔形単結晶膜について得られた結果⁽¹⁸⁾を中心に紹介する。GaN 膜中には多数の貫通転位が含まれ、観察可能試料厚さを定量評価するための指標として有用である。

本研究では、GaN の $\bar{1}100$ あるいは $1\bar{1}00$ 反射を励起し、2波条件にて明視野(BF)STEM 像ならびに BF-TEM 像を観察した。STEM 像(画像サイズ: 1024 pixel × 1024 pixel)はビーム収束半角 3.75 mrad, BF-STEM 検出器取り込み半角 13 mrad, dwell time 256–1365 μs /pixel で取得した。BF-TEM 像(画像サイズ: 2048 pixel × 2048 pixel)は CCD カメラ(Gatan Orius200D)を用いて記録した。観察に用いた楔形試料は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 基板上に成長した単結晶 GaN 膜から、FIB 加工を用いて作製した。

図1に楔形試料の2次電子像を示す。試料サイズは長手方向に 13.7 μm 、試料厚さは 0.5–8.3 μm であり、楔の側面(断面)が GaN (0001) に対応する。このような楔形状試料を用いることにより、観察視野とその場所における試料厚さとを対応させることができる。楔の斜面が TEM による観察面となる。側面がほぼ二等辺三角形であることから、楔の斜面を表側と裏側から観察する場合にほぼ同条件での観察が可能である。

図2(a)に楔形試料の BF-STEM 像を、図2(b)に制限視野電子回折(SAED)図形を示す。画像右端が試料端(試料厚さ 0.5 μm)であり、左に向かって試料厚さが増加する(左端で厚さ 2.5 μm)。膜成長方向 $[\bar{1}001]_{\text{GaN}}$ に伸びた暗い線状のコントラストは貫通転位である。不可視条件⁽²⁰⁾に基づいて、これらは貫通刃状転位(a 転位)または貫通混合転位(c + a 転位)であることが判明した。続いて、楔型試料の表裏を逆にして、同様の観察を行った(図2(c), (d))。図2(c)では

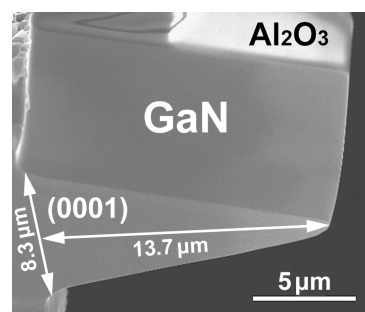


図1 楔形に微細加工した GaN 単結晶膜の2次電子像。楔の側面が(0001)、楔の斜面が観察面。文献(18)を改変引用。

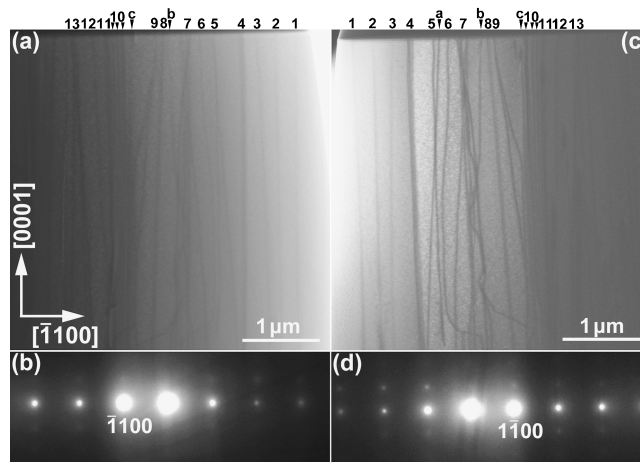


図2 (a) 楔形 GaN 単結晶膜中の貫通転位の BF-STEM 像(1 MV)と (b) SAED 図形 ($g = \bar{1}100$)。画像右端が試料端(試料厚さ 0.5 μm)、左に向かって試料厚さが増加する(左端で厚さ 2.5 μm)。画像上部の数字は転位線を表す番号を示す。(c), (d) 同一試料の裏面からの観察結果(楔形試料の表裏を逆にして観察)。画像の左から右にかけて試料が厚くなる。転位線を示す番号は(a)と対応している。(c) BF-STEM 像, (d) SAED 図形 ($g = \bar{1}100$)。文献(18)を改変引用。

画像の左から右にかけて試料が厚くなる。画像のコントラストを調整しながら転位線を確認したところ、図2(a), (c)ともに同一の転位線が観察された。試料端から順に転位線に番号を付した。7番目では3本以上の転位線が交差しており、10番目では3本の転位が近接している。左右の画像を比較すると、これら13箇所の転位線がそれぞれ対応していることがわかる。ここで、矢印で示す転位 a(図2(c)の転位線5と6の間)は図2(a)では識別できない。さらに、転位 b(転位線7と8の間)と転位 c(転位線9と10の間)のコントラストは図2(c)の方が明瞭である。これらは、試料中での転位線が存在する深さと転位線の3次元的な形態に起因すると考えられる。貫通転位の本数は試料厚さとともに徐々に増加するが、転位密度は試料厚さに無関係にほぼ一定であった($\sim 10^{12} \text{ m}^{-2}$)。

図3(a), (b)に同一視野で観察した BF-STEM 像と BF-TEM 像の比較例を示す。試料厚さは画像右端で 0.8 μm 、左端で 2.2 μm である。転位線のコントラストは STEM の方がやや鮮明であるが、双方の画像において同一の転位線が

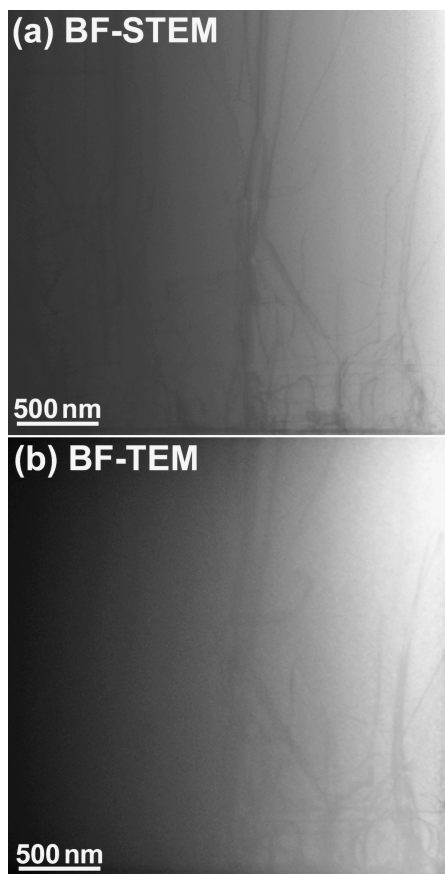


図3 同一視野において観察した (a) BF-STEM 像と (b) BF-TEM 像の比較 (1 MV, $g = \bar{1}100$). 画像右端が試料端近傍 (試料厚さ $0.8 \mu\text{m}$), 左に向かって試料厚さが増加する (左端で厚さ $2.2 \mu\text{m}$). 試料の方位は図2(a)と同一である. 文献(18)を改変引用.

観察される. これは STEM と TEM の相反性を示す一例である⁽²¹⁾. 楔形試料の先端から試料厚さが増加する方向にコントラストを調整しながら STEM 像と TEM 像を順次撮影し, それぞれ比較検討したところ, 試料厚さ $4 \mu\text{m}$ 以下の範囲において STEM 像と TEM 像の双方に同一の転位線が観察されることが判明した. 試料厚さ $4 \mu\text{m}$ 以上では同一の転位線を識別できなかった原因は, 試料厚さ増加とともに, 試料中で転位線が存在する深さが像コントラストに影響を与えるためと考えられる (top-bottom 効果)⁽²²⁾. 一般に, STEM 像は入射側の微細構造に敏感であることが知られている⁽²³⁾.

図4は STEM ならびに TEM 像から測定した転位線幅の試料厚さ依存性を示す. 転位線幅は, 転位線と直交方向に測定した像強度プロファイルの半値幅と定義した. 試料厚さ増加とともに転位線幅は広がる. 本研究では, 転位線幅が $\xi_g/\pi = 28.2 \text{ nm}$ 以下の転位線を観察可能と判断した (図4点線). ここで, ξ_g は $\bar{1}100$ 反射の消衰距離である (1 MV で 88.6 nm). 得られた観察可能試料厚さは, 加速電圧 1 MV において BF-STEM では $6.9 \mu\text{m}$, BF-TEM では $4.4 \mu\text{m}$ であり, STEM の方が TEM よりも厚い領域まで観察可能であった. これは, STEM では像形成に際して結像系レンズを必要とせず, 試料から後のレンズ系による色収差の影響を受けないことに起因する. 試料厚さが約 $4 \mu\text{m}$ を超えると,

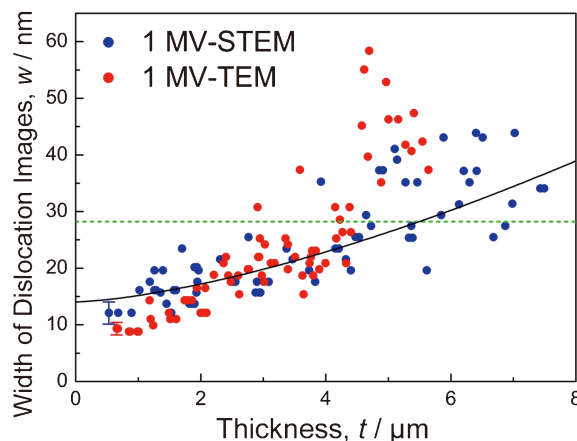


図4 BF-STEM 像と BF-TEM 像から測定した転位線幅の試料厚さ依存性 (1 MV, $g = \bar{1}100$). 実線は STEM によるデータ点のフィッティング曲線を, 点線は $\xi_g/\pi = 28.2 \text{ nm}$ を表す. エラーバーは画像のピクセルサイズを表す. 文献(18)を改変引用.

TEM, STEM とともに転位線幅の分布は急速に広がる. これは前述したように, 試料厚さ $4 \mu\text{m}$ まで STEM 像と TEM 像において同一の転位線が観察されることに対応する. TEM 像における極厚膜領域での転位線幅の広がりには主に色収差に起因する. 一方, STEM 像における転位線幅の広がりには, 試料厚さ (t) 増加による STEM プローブの試料面内方向への広がり ($\delta \propto t^{3/2}$) に起因すると考えられる⁽²¹⁾. 図4に示す実線はフィッティング曲線 ($\delta = 14 + 110t^{3/2}$) を表している. さらに, 試料厚さ $4 \mu\text{m}$ 以上では STEM データ点のばらつきが大きくなるが, これは試料厚さ方向で転位が存在する位置による top-bottom 効果に起因すると考えられる. 一方, STEM プローブの広がり δ と収束半角 α を用いて, 実効的な焦点深度は $\Delta z = \delta/\alpha$ と表される⁽²⁴⁾. 厚膜試料において観察される転位線幅の広がりを δ 程度と考えて, 例えば $\delta = 15 \text{ nm}$ として $\alpha = 3.75 \text{ mrad}$ とともに上式に代入すると, $\Delta z = 4 \mu\text{m}$ となる. 非常に単純化した見積もりではあるが, 図4の実験結果を見ると, 試料厚さ約 $4 \mu\text{m}$ 付近まで BF-STEM と BF-TEM で転位線幅に大きな相違は見られないことがわかる. 本研究では厚膜試料中で転位線が存在する深さは考慮していないが, HVEM による観察可能厚さを定量的に説明するためには, 投影方向で転位が存在する位置と焦点深度を考慮した解析が今後必要である. なお, Si(110) 単結晶の場合には BF-STEM を用いて得られた観察可能最大厚さは $14.7 \mu\text{m}$ であった⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾. 以上の例に示すように, 超高圧 STEM は厚膜試料における微細組織解析に有用な手法である. 今後, 厚膜試料中での観察対象 (格子欠陥や析出物) が存在する深さを考慮した解析を行うことにより, 厚膜組織に関してさらに有用な知見が得られると考えられる.

(2) クライオ HVEM による Si 照射欠陥の研究

本節では, クライオ HVEM の無機固体結晶への応用例として, 94 K にて Si(110) の格子像観察を行った結果について述べる⁽²⁵⁾. 単結晶 Si(110) ウェハ (Cz, p 型, 比抵抗 $8\text{--}12 \Omega\text{cm}$) を機械研磨と Ar イオンミリングにより薄片化し

た．作製した TEM 観察用試料を専用カートリッジに装着後，液体窒素に浸漬し，オートローダーシステムによりクライオ試料ステージへと搬送した．所定の試料位置に搬送後，HVEM を用いて，試料ステージ温度 94 K にて Si の格子像観察を行った．画像 ($4096 \text{ pixel} \times 4096 \text{ pixel}$) は電子直接検出型 CMOS カメラ (Gatan K2 Summit) を用いて Counted モードにて記録した．このモードでは，低電子線量 ($20 \text{ e}/\text{\AA}^2$) での画像取得が可能である．

図 5(a) に Si[110] 入射格子像の観察例と SAED 図形 (右下挿入図) を示す．像観察時のドースレートは $5.5 \times 10^{22} \text{ e}/\text{m}^2\text{s}$ であり，露光時間 0.8 s にて取得した画像を 10 枚積算した．格子像ではあるが，Si(110) ダンベルが観察できる．図 5(b) に格子像のフーリエ変換 (FFT) 図形を示す．強度は非常に弱い 008 反射 (実空間で 67 pm に相当) が観察され，低温においても試料ステージが安定していることがわかる．FFT 図形中の 11 時– 5 時の方向に見られるコントラストはドリフト補正 ($<100 \text{ pm}$) と画像積算に起因したアーティファクトである．

格子像観察中 ($<10^3 \text{ s}$)，格子欠陥と考えられるコントラストが観察視野内に出現した．解析の結果，これらは $\{113\}$ 欠陥⁽²⁶⁾ であることが判明した．図 6 に $\{113\}$ 欠陥を含む格子像を示す．[110] 入射で投影すると， $\langle 332 \rangle$ 方向に伸長した線状の欠陥コントラストが観察される．二方向の $\{113\}$ 欠陥が交差して観察される箇所も見られる (二重矢印)．

図 7 は 94 K にて観察中に $\{113\}$ 欠陥が生成，成長，消滅する様子を捉えた例である．この観察は，試料端 (Ar イオンミリングによる開口部) から内陸に約 $5 \mu\text{m}$ 入った厚い領域で行った．観察中のドースレートは $8.0 \times 10^{22} \text{ e}/\text{m}^2\text{s}$ である．以下では，弾き出し損傷の程度を弾き出し損傷量 (displacement per atom: dpa) を用いて表記する．弾き出し損傷量は，照射電子線量 (e/m^2) と弾き出し断面積 (m^2) の積で表される (1 dpa とは，構成原子が平均して 1 回，弾き出されることに相当する)．まず (a) は観察開始から 120 s 経過後であり，格子欠陥は観察されない (0.06 dpa)．775 s 経過後，約 3 nm サイズの微細な欠陥コントラストが現れた (図 7(b)， 0.42 dpa)．その後，急速に成長し，900 s 経過後には約 6 nm サイズに達し，1250 s までその大きさを保持した (図 7

(c)， 0.67 dpa)．1375 s 経過後にはサイズが縮小し始めたが (図 7(d)， 0.74 dpa)，同時に矢印で示す位置に新たな欠陥が生成した．これらはともに 2125 s 経過後には消滅した (図 7(e)， 1.14 dpa)． $\{113\}$ 欠陥のコントラストが消滅した後，格子像には不均一なコントラストが観察された (図 7(e) と (a) を比較するとコントラストの相違がわかる)．図 7(f) に $\{113\}$ 欠陥サイズ ($\langle 332 \rangle$ 方向への長さ) の時間変化を示す．この欠陥サイズ変化をもとに推算した拡散係数は $10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーであり，94 K においても 1 MeV 電子照射下において Si が固体中で極めて高速で移動することが判明した．ダイヤモンド構造の $\{113\}$ 面には等価な面が 12 個存在し，入射方位に対して edge-on となる場合，図 6, 7 に示したような明瞭な線状の欠陥コントラストが観察される．一方，自己格子間原子が試料表面に移動すると $\{113\}$ 欠陥は消滅する．入射方位に対して edge-on を満たさない $\{113\}$ 面に移動した場合にも，線状の欠陥コントラストは消滅する．従来，電子照射による Si $\{113\}$ 欠陥は室温以上で観察されてきたが，本研究では低温 (94 K) において比較的低い弾き出し損傷量 ($>0.42 \text{ dpa}$) で Si 単結晶中に $\{113\}$ 欠陥が多数導入されること，ならびにそれらが高速で移動することを明らかにした．これら低温での格子欠陥ダイナミクスには非熱的なプロセスの関与が示唆される．このように，クライオ HVEM は生物系試料やソフトマテリアルのみならず，無機固体結晶の低温構造物性研究にも有用である．

(3) 強誘電体ドメインにおける分極反転の電場印加高速その場観察

リラクサー強誘電体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ (PMN-PT) は，菱面体晶と正方晶との間の組成相境界 (Morphotropic Phase Boundary: MPB) において巨大誘電・圧電特性を示し，アクチュエータやキャパシタなど広範な応用を有しており，その構造物性に関して X 線回折や TEM により多くの研究が行われてきた．例えば，TEM 内での電場印加その場観察により，可逆的な分極反転が報告されている⁽²⁷⁾．電子直接検出型カメラの連続高速撮像機能を利用す

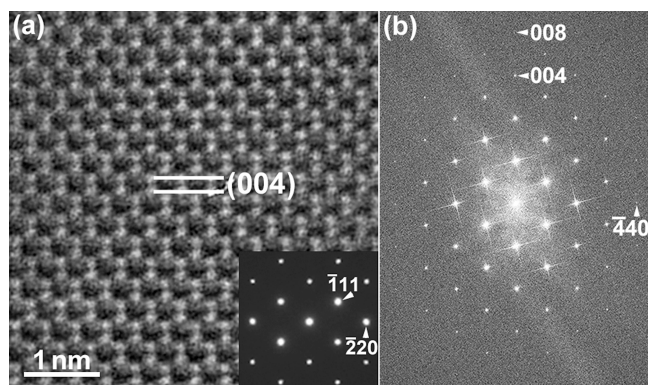


図 5 (a) Si[110] 入射格子像 (94 K, 1 MV) と SAED 図形，(b) 格子像の FFT 図形．文献 (25) を改変引用．

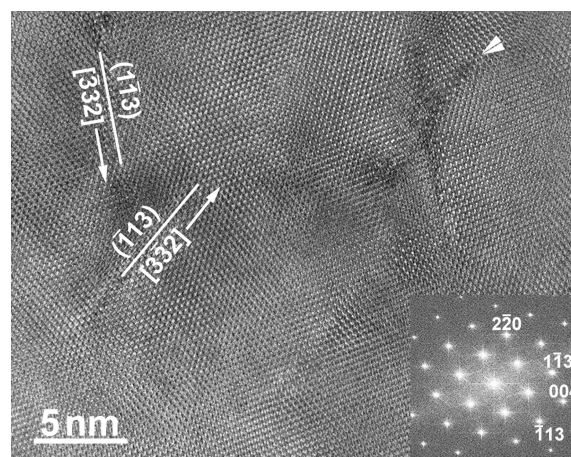


図 6 $\{113\}$ 欠陥を含む Si[110] 入射格子像と FFT 図形 (94 K, 1 MV)．文献 (25) を改変引用．

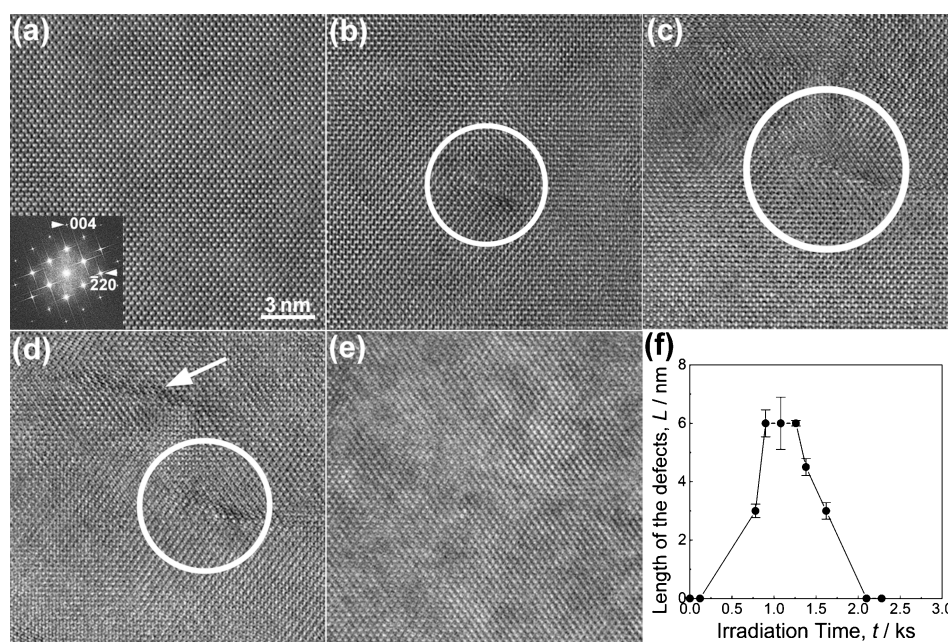


図7 94 Kでの{113}欠陥生成その場観察結果(1 MV)。(a) 9.6×10^{24} e/m² (0.06 dpa), (b) 6.2×10^{25} e/m² (0.42 dpa), (c) 1.0×10^{26} e/m² (0.67 dpa), (d) 1.1×10^{26} e/m² (0.74 dpa), (e) 1.7×10^{26} e/m² (1.14 dpa), (f) {113}欠陥サイズの時間変化。画像(a)~(e)のスケールは同一である。文献(25)を改変引用。

ると、従来の CCD カメラを超える時間分解能でのその場観察が可能である。しかしながら、強誘電体の TEM 観察では、表面緩和層の影響によりドメインサイズが膜厚依存を示すこと(薄膜効果)が指摘されている(BaTiO₃の場合、表面緩和層の厚さは約 10 nm)⁽²⁸⁾。よって、強誘電体ドメインの観察には厚膜試料が適している。本節では、電子直接検出型カメラ(Gatan K2IS)を活用した HVEM 内での電場印加による強誘電体ドメインスイッチングの高速その場観察結果を示す⁽²⁹⁾。

本研究ではまず、TEM 試料に電場を印加することが可能な試料ホルダーを設計・試作した。設計に際し、(1)JEM-1000EES に対応した形状・寸法とすること、(2)直径最大 3 mmφの試料を装着可能なこと、(3)最大 1 kV/mm の電場印加が可能なこと、(4)試料一軸傾斜(±50°)が可能であること、(5)試料および電極の着脱が繰り返し可能であること、の 5 点を条件とした。TEM 観察用試料は、PMN-PT 単結晶を機械研磨と Ar イオンミリング(〜100 K)により薄片化することにより作製した。PT 濃度は公称組成 30 at%であり、薄片化後の EDS 分析値は 28-30 at%であった。文献によると、この組成範囲では結晶構造は単斜晶(空間群 *Cm*)と報告されている⁽³⁰⁾。作製した TEM 観察用試料に電極を取り付けた。電極には直径 0.14 mmφの Cu-Ni 合金線を用い、イオンミルによる開口部を挟むように Ag ペーストで固定した。端子間距離は約 1 mm とした。前述の薄膜効果を避けるべく、観察視野の試料厚さは約 200-300 nm とした。加速電圧 1 MV にて BF-TEM 像を観察しながら、卓上型直流電源を用いて端子間に 1 kV 印加した。HVEM に搭載した K2IS カメラを用い、フレームレート 400 frame/s (fps), look-back time は 1 s (設定した時間(本研究では 1 s), 撮像開始

より遡って画像を記録する機能)にて画像記録を行った(時間分解能 2.5 ms)。実験方法の詳細と電場印加時の動画は原著論文⁽²⁹⁾の Supplementary Materials を参照されたい。

電場印加によるドメイン構造変化を捉えた BF-TEM 像の例を図 8 に示す。観察に際し、*hh0* 系統列反射を励起した(図 8(a)左下に SAED 図形を示す)。電場($E = 1$ kV/mm)は紙面内矢印の向きに印加した。(a)は電場印加 45 ms 後、(b)は 75 ms 後の画像である。矩形状のコントラストが観察される。BF-TEM 像では、回折コントラストにより 90°ドメインが識別される。電場印加により矩形状コントラストが消失したことから、これらは分極を反映したドメインコントラストであると判断した。BF-TEM 像には複雑なコントラストが観察されるが、この中で電場印加により明瞭なコントラスト変化を示したドメインを 5 個選択し(破線で囲んだ #1~#5)、コントラストの時間変化を解析した。各ドメインの幅(w)と長さ(l)から初期面積(S)を求め、その時間変化を調べた(図 8(b)右下にドメインの模式図を示す)。各ドメインは時間経過とともにコントラストを変え、分極反転が進行していると考えられる。観察中の弾き出し損傷量は 5.5×10^{-5} dpa であり、無視しうる程度である。このように、短時間での高速観察は弾き出し損傷抑制に極めて有効である。なお、内殻電子励起によるイオン化断面積は加速電圧増加とともに減少することから⁽³¹⁾、電子励起効果は低エネルギー電子照射において顕著であり⁽³²⁾、HVEM 観察では多くの場合、問題とならない。

典型的なドメイン構造変化を捉えた BF-TEM 像とドメイン形態の模式図を図 9 に示す。上段は BF-TEM 像、下段はその模式図である。電場印加により、ドメインの隅から反転が始まり(stage 1)、ドメイン内部へと急速に分極反転が伝

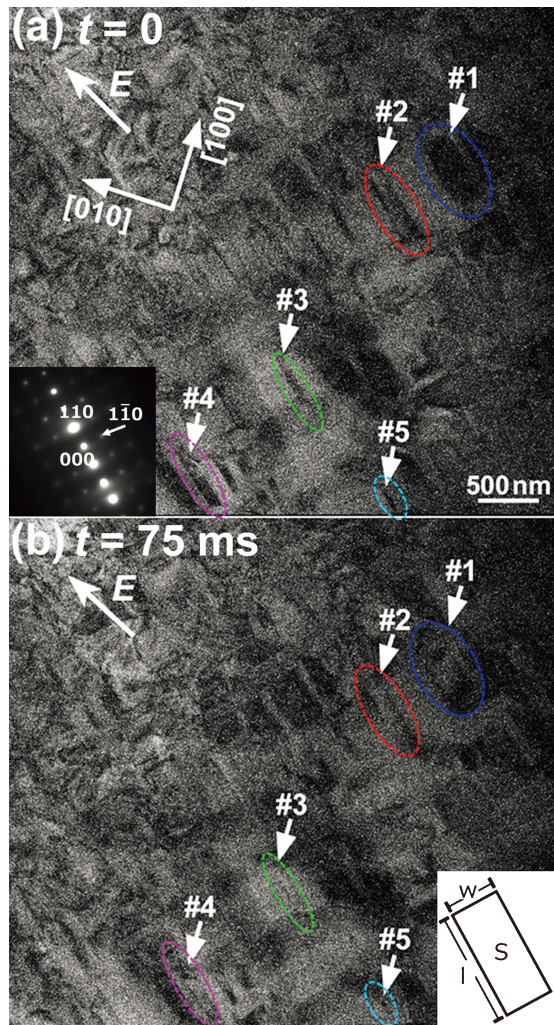


図8 電場印加前後でのBF-TEM像の比較(1 MV)。(a) $t = 0$, $E = 0$, (b) $t = 75$ ms, $E = 1$ kV/mm. 文献(29)を改変引用。

播(stage 2)することが判明した。最後に元のドメイン壁近傍にコントラストが残留し、やがて消滅した(stage 3)。このように、分極反転は概ね多段的な変化であり、2次元的なコントラスト変化を伴って進行した。

図10は分極反転に伴うドメイン面積の時間変化 p (分極反転率に相当)を示す。これらは図8に示す5個のドメインについて2.5 ms 間隔で得られた結果である。急激な反転が生じる区間はドメインにより異なるが、いずれも約20 ms 程度であり、そこでの変化速度($6 \sim 8 \mu\text{m/s}$)はドメインサイズに依存しなかった。電場印加後77.5 ms 経過時点でドメイン#1の反転率は他のドメインよりも低い。これは選択した5個のドメインの中でドメイン#1の初期サイズが最大、アスペクト比が最小($l/w \sim 2.3$)であることが関係していると推察される。このような分極反転の時間変化を、核生成・成長を伴う相変態の速度論を表現するKolmogorov-Avrami-Ishibashi(KAI)モデル⁽³³⁾⁽³⁴⁾に基づいて解析した。ここで、分極反転率 $p(t)$ は以下の式(1)で表される。

$$p(t) = 1 - \exp[-(t/t_0)^n] \quad (1)$$

式中の t_0 と n はフィッティングパラメーターである。その結果、ドメイン#1について $n = 3.2$ ($t_0 = 10^{-1.08}$)、ドメイン

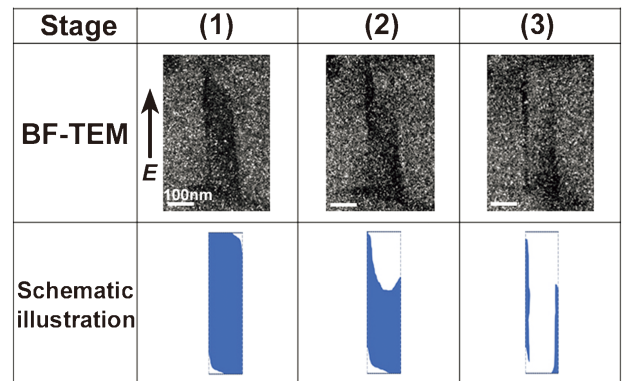


図9 その場観察から得られた分極反転過程でのBF-TEM像(上段)とドメイン形態変化を表す模式図(下段)。文献(29)を改変引用。

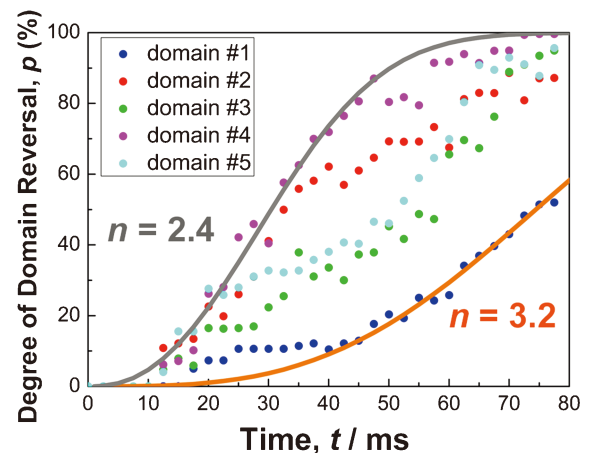


図10 電場印加による分極反転率(p)の時間変化とKAIモデルによるフィッティング。文献(29)を改変引用。

#4について $n = 2.4$ ($t_0 = 10^{-1.45}$)が得られ、その他のドメインでは n 値は2.4から3.2の間の値となった。したがって観察されたドメイン形態変化は2次元的な現象であることが判明した。これは、図9に示した観察結果に対応している。このように本研究では、電場印加によるリラクサー強誘電体における2次元的な分極反転の一端をミリ秒オーダーで可視化することができた。

上記の例のほか、著者らは高エネルギー電子照射下における強磁性規則合金ナノ粒子内での規則化過程(radiation enhanced ordering)の時間分解観察を行い、正方晶規則格子の c 軸配向の揺らぎを2.5 msの時間分解能で捉えた⁽³⁵⁾。本研究で用いたK2ISカメラでは最大1600 fpsで観察可能である。しかしながら、フレームレートが高くなるにつれ、個々の画像の画質(S/N比)は顕著に低下することから、ノイズを含む画像から有意な情報を抽出する情報科学的手法が必須となる。本節で紹介した高速その場観察と3.1節で述べた厚膜試料観察との組み合わせは、結晶成長や相変態など材料科学における多様な分野への応用が期待され、研究を進めているところである。

4. おわりに

HVEM は日本や米国，欧州を中心にこれまで約70台が設置され，そのうち50台が日本のメーカー・研究機関により製造された⁽³⁶⁾．現在も常時稼働中の HVEM は，日本5機関7台，韓国2台であり，いずれも製造国は日本である．かつて高電圧化は観察可能厚さの増加とともに，分解能向上をはじめ TEM の性能向上に直結していた．80年代以降，200 kV 級 TEM の高性能化と分析機能の普及が急速に進展し，2000年代に入って収差補正技術の利用が実現するに至り，HVEM の主目的の1つであった高分解能観察という役割は終息した．しかしながら，バルクと比肩しうる極厚膜試料の微細組織観察は依然として HVEM のみが可能であり，鉄鋼材料やパワー半導体など高性能材料開発においてその重要性は再び注目を集めている．最先端装置での技術革新を導入することにより，HVEM の高性能化とさらなる発展が期待できる (HVEM の最近の発展は特集記事を参照されたい⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾)．本稿では，阪大の最新 HVEM を活用した著者らの研究事例を紹介した．最近に至り，高電圧化 (1.25 MV)，エネルギーフィルター (Gatan GIF Continuum K3) 導入など，より一層の機能向上を目指して装置の高度化が図られている．本装置は学内および学外の利用者に開放されており，高い透過能 (観察可能厚さ) と空間分解能，高エネルギー電子と物質との相互作用という HVEM ならではの利点を活かした研究が進行中である⁽³⁹⁾．拙稿が HVEM への新たな関心を生む一助となれば幸いである．

本研究の遂行に際し、多大なご協力を頂いた大阪大学超高圧電子顕微鏡センター教職員ならびに大学院生の皆様に厚くお礼申し上げます。厚膜観察と格子欠陥に関して、同センター山崎 順教授、森 博太郎名誉教授にご討論頂きました。物質・生命科学超高圧電子顕微鏡の保守管理において多大なご支援を頂いた日本電子株式会社の大崎暁弘氏、高桑禎將氏に深く感謝申し上げます。なお、本研究の一部は、文部科学省「超顕微科学研究拠点事業」（2016–2021年度）、日本学術振興会科学研究費補助金（21H05196, 21H01764, 20K21129, 17H02746, 16K13640）により支援頂きました。

文 献

- (1) R. Uyeda and M. Nonomiya: Jpn. J. Appl. Phys., **7** (1968), 200–208.
- (2) C. J. Humphreys, L. E. Thomas, J. S. Lally and R. M. Fisher: Philos. Mag., **23** (1971), 87–114.
- (3) H. Fujita, T. Tabata, K. Yoshida, N. Sumida and S. Katagiri: Jpn. J. Appl. Phys., **11** (1972), 1522–1536.
- (4) G. Thomas and J.-C. Lacaze: J. Microsc., **97** (1973), 301–308.
- (5) F. Wang, H.-B. Zhang, M. Cao, R. Nishi and A. Takaoka: Micron, **41** (2010), 490–497.
- (6) Y. Oshima, R. Nishi, K. Asayama, K. Arakawa, K. Yoshida, T. Sakata, E. Taguchi and H. Yasuda: Microsc., **62** (2013), 521–531.
- (7) S. Sadamatsu, M. Tanaka, K. Higashida and S. Matsumura: Ultramicrosc., **162** (2016), 10–16.

- (8) J. Yamasaki, Y. Ubata and H. Yasuda: Ultramicrosc., **200** (2019), 20–27.
- (9) 例えば, A. Chihara, R. N. Burton-Smith, N. Kajimura, K. Mitsuoka, K. Okamoto, C. Song and K. Murata: Sci. Rep., **12** (2022), 21428.
- (10) K. Urban: Phys. Stat. Sol. (a), **56**(1979), 157–168.
- (11) K. Sato, S. Tashiro, Y. Yamaguchi, T. Kiguchi, T. J. Konno, T. Yamamoto, K. Yasuda and S. Matsumura: Mater. Trans., **56** (2016), 918–921.
- (12) C. J. Humphreys: Ultramicrosc., **7**(1981), 7–12.
- (13) 青山一弘: 顕微鏡, **44**(2009), 241–247.
- (14) H. Yasuda: Cryst. Growth Des., **18**(2018), 3302–3306.
- (15) 宮崎直幸, 村田和義: 顕微鏡, **48**(2013), 57–60.
- (16) B. Fultz and J. M. Howe: Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials 3rd ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2008), 369–377.
- (17) K. Sato, Y. Yamashita, H. Yasuda and H. Mori: Jpn. J. Appl. Phys., **56**(2017), 100304.
- (18) K. Sato and H. Yasuda: ACS Omega, **3**(2018), 13524–13529.
- (19) K. Sato, Y. Yamashita, H. Yasuda and H. Mori: Mater. Trans., **60**(2019), 675–677.
- (20) K. A. Jones and I. G. Batyrev: J. Appl. Phys., **112**(2012), 113507.
- (21) L. Reimer: Transmission Electron Microscopy, 3rd ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1993), 180–183.
- (22) H. Hashimoto: J. Appl. Phys., **35**(1964), 277–290.
- (23) P. Gentsch, H. Gilde and L. Reimer: J. Microsc., **100**(1974), 81–92.
- (24) S. J. Pennycook and P. D. Nellist (eds.): Scanning Transmission Electron Microscopy, Springer, New York (2011), 109–111.
- (25) K. Sato and H. Yasuda: ACS Omega, **5**(2020), 1457–1462.
- (26) S. Takeda: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(1991), L639–L641.
- (27) Y. Sato, T. Hirayama and Y. Ikuhara: Phys. Rev. Lett., **107** (2011), 187601.
- (28) F. Tsai and J. M. Cowley: Appl. Phys. Lett., **65**(1994), 1906–1908.
- (29) K. Sato and N. Asakura: J. Appl. Phys., **130**(2021), 164101.
- (30) A. K. Singh and D. Pandey: Phys. Rev. B, **67**(2003), 064102.
- (31) C. J. Powell: Rev. Modern Phys., **48**(1976), 33–47.
- (32) K. Sato, H. Yasuda, S. Ichikawa, M. Imamura, K. Takahashi, S. Hata, S. Matsumura, S. Anada, J.-G. Lee and H. Mori: Acta Mater., **154**(2018), 284–294.
- (33) Y. Ishibashi and Y. Takagi: J. Phys. Soc. Jpn., **31**(1971), 506–510.
- (34) Y. Ivry, J. F. Scott, E. K. H. Salje and C. Durkan: Phys. Rev. B, **86**(2012), 205428.
- (35) K. Sato and H. Yasuda: Appl. Phys. Lett., **110**(2017), 153101.
- (36) H. Fujita: Proc. Japan Acad. Ser. B, **81**(2005), 141–155.
- (37) 田中信夫: 顕微鏡, **46**(2011), 150.
- (38) 石丸 学: 顕微鏡, **54**(2019), 109.
- (39) 日本学術会議 未来の学術振興構想(2023年版), 「学術の中長期研究戦略」“超高圧電子顕微鏡を基軸とした革新的計測分野の創出へ産業課題解決を志向した本邦だけが成し得るオペレーション・三次元ナノ観察技術開発”.



佐藤和久

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1999年 3月 大阪大学大学院工学研究科博士前期課程
修了

2005年 3月 博士(工学)取得(大阪大学)
大阪大学産業科学研究所，イリノイ大学
材料科学学科(併任)，東北大学金属材料研
究所勤務を経て，

2015年10月 現職

専門分野：材料科学，電子顕微鏡学

◎ナノマテリアルを含む金属・無機固体材料の電子線
構造解析に従事。原子の構造・微細組織と機能発現
メカニズムとの関わりとともに，新しい構造物性評
価法の開拓に関心を持つ。

E-mail: sato@uhvem.osaka-u.ac.jp

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★