特別講演

□第181回春季講演大会浅田賞受賞記念特別講演 (2021年3月19日)

透過電子顕微鏡法による 結晶欠陥の3次元再構築

Three-dimensional Reconstruction of Crystal Defects in Transmission Electron Microscopy

波多 胞 九州大学 大学院総合理工学研究院 教授 九州大学 超顕微解析研究センター 教授 Satoshi Hata



*脚注に略歴

し はじめに

透過型の電子顕微鏡による材料組織観察では、一般に厚み を持った試料の微細構造が投影されることになる。そのた め、顕微鏡画像のみから三次元的な微細構造を解釈すること が困難となる場合がある。微細構造の三次元情報を得る種々 のアプローチがある中で、筆者らは透過電子顕微鏡観察と計 算機を用いた解析手法を組み合わせ、結晶欠陥の三次元形態 を画像として再構築する逆問題解決的な微細構造観察手法の 開発に取り組んでいる。その取り組みの一つは高分解能電子 顕微鏡法とモンテカルロ計算機実験による合金の短範囲規則 (short-range order: SRO) 状態の局所構造解析¹⁻³⁾、もう一 つは透過電子顕微鏡法にコンピュータ断層撮影 (computed tomography: CT)の計算手法を組み合わせた電子線トモグ ラフィーによる結晶欠陥の三次元可視化⁴⁸⁾である。いずれ も鉄鋼材料の観察に応用可能であるが、ここでは鉄鋼材料へ の応用が実現している後者、なかでも最近のトピックである その場観察とトモグラフィー観察の融合を中心に紹介する。

2 その場観察とトモグラフィー観察の融合

透過型の電子顕微鏡法、すなわち透過電子顕微鏡法 (transmission electron microscopy: TEM) および走査透過 電子顕微鏡法 (scanning transmission electron microscopy: STEM) による材料系試料の三次元観察のニーズは、生物系 試料に比べると多くない。しかし、2000年代初め頃から電子 線トモグラフィー観察を始めている筆者の所属先の九州大学 では、形態が物性と大きく関わるナノ材料、結晶中の線欠陥 (転位)や面欠陥(結晶粒界やドメイン境界)、物質の反応過程 などを対象とした三次元観察に一定のニーズがある。いずれ も、三次元観察で得た微細構造データから物性を理解したり、 時間的に前後させた際の動的な変化を考察したりすることが 目的である。特に、動的な変化には三次元観察よりもその場 観察の適用が一般的であり、より詳細な材料動的挙動の理解 を求めてその場観察と三次元観察の融合が図られている。

表1はサブミクロン〜ナノスケールでの三次元その場観察 の報告例を示しており、本稿の内容に関連する三次元、TEM/ STEM、トモグラフィー、転位をキーワードに調べたものであ る。TEM/STEMの三次元その場観察の殆どが加熱過程を対 象としている。変形に関する報告は少なく、Kacherら⁹⁹およ び筆者らの報告^{7,11)}の他、コヒーレントX線回折イメージング の転位観察への応用^{10,12,14)}が挙げられる。三次元画像1フレー ム分の連続傾斜像収録時間、すなわち三次元その場観察の時 間分解能は速いもので6-9秒¹⁶⁾であるが、その他はいずれも 数分を要しており、二次元が三次元になることによる時間分 解能の低下は著しい。これは、試料ホルダーの課題というよ りも、ゴニオメータや撮像系あるいはそれらの制御系(ソフ トウェア、画像処理、計算速度など)の課題である^{11,16,21)}。



その場観察と三次元観察の融合が図られる前段階として、 材料系試料に適用できる三次元観察技術の開発が必要であっ

^{*} 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻修士課程を修了後、同大学院助手、准教授を経て、2015年3月より同大学院教授および同大学超顕微解析研究センター教授を務めている。主な海外渡航歴として、2005年10~11月に英国ケンブリッジ大学を訪問している。

年	文献	その場観 察の種類	観察対象	観察法	3D 画像 1 フレーム の 収録時間	3D フレー ムあたりの 連続傾斜像 枚数	連続傾斜像 撮影時の 試料温度
2012	Kacher <i>et al.</i> [9]	加熱変形	304 ステンレス鋼の転位挙動	BF-TEM	_	58	400°C
2015	Clark <i>et al.</i> [10]	固液化学 反応	カルサイト結晶の成長と融 解における転位挙動	X-ray BCDI	~6 min (2 min x 3)	363	室温
2017	Hata <i>et al.</i> [11]	変形	スズ鉛ハンダ合金箔の変形	BF-TEM	< 2 min	41	室温
2017	Ulvestad et al. [12]	雰囲気 制御加熱	Pd ナノ粒子の転位と相転移	X-ray BCDI	5–6 min	51–61	室温
2017	Roiban <i>et al.</i> [13]	雰囲気 制御加熱	銀ナノ粒子添加シリケート 系 多孔質ゼオライトの形態変 化	BF-TEM	~2 min	210–281	20–450°C
2018	Cherukara <i>et</i> <i>al.</i> [14]	変形	Cu 薄膜中のひずみ場と転位	X-ray BCDI	_	120	室温
2018	Vanrompay et al. [15]	加熱	星形 Au ナノ粒子の形態変化	ADF-STEM	6 min	360	室温
2019	Koneti <i>et al.</i> [16]	雰囲気 制御加熱	ナノサイズ Pd@SiO ₂ 凝集体 の形態変化	BF-TEM	6–9 s	550	20–400, 500°C
2019	Albrecht et al. [17]	加熱	Au/Pd 八個突起形状ナノ粒子 の形態変化	ADF-STEM	6–7 min (refer to [3])	49	室温
2019	Zhou <i>et al.</i> [18]	加熱	FePd 合金ナノ粒子における 核形成と規則化	原子分解能 ADF-STEM	 – (4 μs exposure per image) 	51–57	室温
2019	Skorikov et al. [19]	加熱	Ag@Au ナノ粒子における 拡散	ADF-STEM	~6 min (refer to [3])	151	室温
2020	Hata <i>et al.</i> [7]	変形	共析鋼における球状化セメ ンタイト粒子と転位の相互 作用	磁場フリー BF-TEM	4 min	93	室温
2020	Vanrompay et al. [20]	加熱	星形 Au ナノ粒子の形状変化	ADF-STEM	(refer to [3])	50	室温

表1 材料動的挙動の三次元サブミクロン~ナノスケールその場観察の報告例

BF-TEM: bright-field transmission electron microscopy(明視野透過電子顕微鏡)

BCDI: Bragg coherent diffraction imaging (X線ブラッグ干渉性回折イメージング)

ADF-STEM: annular dark-field scanning transmission electron microscopy (環状暗視野走査透過電子顕微鏡法)

た。電子線トモグラフィーが材料系試料に適用され始めた 2000年代初めにおいて、観察対象はその質量や厚みの差によ る散乱・吸収コントラストで可視化できるものに限られてい た。これには主に二つの理由があり、いずれも結晶性試料を 想定したものである。まず、入射電子の回折を伴う結晶性試 料の透過電子顕微鏡像では、像強度が観察対象の質量や厚み の単調関数となりにくく、電子線トモグラフィーには不適合 であると考えられていた。また、仮に電子回折起因の透過電 子顕微鏡像強度が観察対象(結晶)の厚みの単調関数関係を 示す回折条件があったとしても、一軸傾斜機能しか持たない 一般的なトモグラフィー用試料ホルダーでは回折条件の調整 がきわめて難しかった。

上記の問題を解決すべく、筆者のグループは新しいトモ グラフィー用試料ホルダーの開発に取り組んだ⁶⁾。TEM/ STEMの狭い対物レンズポールピース空間の中で、通常の試 料ホルダーでは±30°以下程度の試料傾斜しかできない。とこ ろが、トモグラフィー観察では±60~70°以上まで試料傾斜で きないと、寸法再現精度において信頼のおける三次元画像が 得られない。そのため、トモグラフィー観察対応の試料ホル ダーの幅は直径3 mmの薄膜試料がポールピース内に挿入で きる最小限の幅4 mm程度に抑えられ、しかも第二、第三の 試料傾斜軸をもたない一軸傾斜とすることで±60~70°以上 の試料傾斜角度範囲を確保するのが一般的である。筆者らは 主軸での試料傾斜角度±60~70°以上を維持しつつ第二、第三 の試料傾斜軸を有する試料ホルダーを開発した(図1)⁶⁰。こ れにより、観察視野において特定の回折波の回折条件を一定 に制御しながらのトモグラフィー観察が容易になり、質量・ 厚みコントラストでは見えない転位^{6,22,23)} や合金ドメイン組 織^{4,5,7,24)}の三次元可視化が進んだ。

上記の試料ホルダー開発は、対物レンズ磁場を用いない磁 場フリーSTEMトモグラフィーと組み合わせることにより、 強磁性体であるフェライト系鉄の転位の三次元可視化へと発 展した(図2)²⁵⁾。最近では、原子分解能観察が可能な磁場フ リーSTEM国産機も開発されており²⁶⁾、我が国は鉄鋼材料を 含む磁性体の三次元・原子分解能STEM観察の技術開発に 貢献している。

・トモグラフィー用試料ホルダーへの 試料変形機能の追加

上記の電子線トモグラフィー観察技術開発の成果をベース として、三次元観察とその場観察の融合に取り組んだ。その



図1 電子線トモグラフィー観察用高傾斜三軸試料ホルダー6)



図2 純鉄の転位の磁場フリーSTEMトモグラフィー観察^{7,8)}。三次元再構成された転位の (a [110] および (b) [002] 投影。(b) における両矢印は試料厚み約400 nm を示して いる。(c) (a) において四角で囲んだ領域AおよびBの転位のすべり面解析例。一本 の転位の中ですべり面が {110} の区域と {211} の区域があることが捉えられている

場観察の対象として、構造用材料の安全性向上に繋がると考 えた変形の微視的挙動を選び、試料を透過電子顕微鏡内で変 形させながら三次元動画像データを収録(正確には連続傾斜 像データを繰り返し収録)するシステム(図3)を開発した²⁷⁾。

上記システムにおける試料ホルダーの開発が、国内の電子 顕微鏡周辺機器会社²⁸⁾を含む開発チームにより行われた。作 製されたその場変形トモグラフィー試料ホルダーを図4に示 す²⁹⁾。交換可能なカートリッジ型金属ブレードに試料を接着 固定し、試料傾斜軸に平行なアクチュエータの運動によりブ レードが変形し、試料に引張または圧縮の応力がかかるしく みとなっている。荷重方向が試料傾斜軸に対して垂直である ため、応力負荷時の試料移動が小さく、観察視野逃げを起こ しにくいのが特徴である。アクチュエータ部の最小移動距離 は1 nm、長さ3 mmの長方形薄片試料を想定したときの公称 ひずみ速度は10⁻⁶ s⁻¹~10⁻³ s⁻¹の範囲で可変である。このよう な仕様により、ピンセットでハンドリング可能な通常サイズ の薄膜試料において、引張/圧縮変形過程の原子分解能その 場観察および±60°以上までの試料傾斜観察が可能である(最 大傾斜角度はポールピースに依存)。一方、試料形状に自由度 を持たせたことと引き換えに、試料傾斜は主軸周りの傾斜の



図3 その場変形電子線トモグラフィーシステムの概念図²⁷⁾。統合ソフトウェアにより TEM本体、試料ホルダーおよび撮像系を制御し、試料の変形挙動の三次元動画像 データを収録する



図4 その場変形トモグラフィー試料ホルダー²⁹⁾。カートリッジ型試料固定用ブレードと 試料変形の機構(左列図)およびホルダー先端部と外観(右列図)

みである。また、応力-ひずみ曲線の取得には対応していない。もし試料高傾斜を必要としないのであれば、二軸傾斜可能なその場変形試料ホルダーは開発されている³⁰⁾。

上記のその場変形トモグラフィーシステムを用いて、スズ 鉛ハンダ合金薄膜の塑性変形(図5)¹¹⁾、共析鋼における球状 化セメンタイト粒子と転位の相互作用の動的三次元観察(図 6)^{7,8)}を報告した他、試料固定ブレード部の設計を変更して 高分子系材料の大変形その場観察に応用した報告³¹⁾もなさ れている。

今後の展開として、様々な材料や現象への応用展開、三次 元その場観察における時間分解能および空間分解能の向上、 材料系試料への応用の幅を拡げやすいSTEMへの対応、など 課題は多い。試料ホルダーに関連する点としては、第二、第 三の試料傾斜機能の付与、試料を変形しても観察視野(ユー



図5 スズ鉛ハンダ合金薄片試料のその場変形 TEMトモグラフィー観察¹¹⁾。(a)連続傾斜像の例、(b)応力 負荷に伴う試料の変形と各変形段階での三次元再構成画像、(c)六つの三次元再構成画像を重ねて塑 性変形の様子を見易くしたもの



図6 伸線加工と熱処理を施した共析鋼における球状化セメンタイト粒子と転位の相互作用のその場変形 TEMトモグラフィー観察^{7,8)}。(a) 二つの球状化セメンタイト粒子(一点鎖線)と相互作用する転位(点線)の一部が、応力負荷に伴い粒子の周りをバイパスするように移動する様子が捉えられている(矢印)。(b)応力負荷の各段階の三次元再構成画像。粒子をバイパスしようとしている転位を矢印で示し ている

セントリック位置)の位置ずれが起きない機構の考案、応力 -ひずみ曲線測定機能の付与、試料加熱・冷却機能の付与な どが考えられる。いずれも、実現すれば新たな三次元その場 観察の展開が生まれる可能性がある。

5 おわりに

本稿では、結晶欠陥の三次元画像構築およびその動的観察 を実現するための電子顕微鏡技術開発に関する筆者らの取り 組みを紹介した。

電子顕微鏡の技術開発のなかでも、試料ホルダーは電子 顕微鏡ユーザーレベルで様々なアイデアを投入でき、かつ 研究予算の面でもアイデア実現の可能性が高いことから、こ れまで様々なホルダー開発が行われてきた。一方で、電子顕 微鏡のハード面での成熟が認識されつつある。今後の試料ホ ルダーに関わる諸問題は、ホルダーの製作と改良だけの問題 と捉えるべきではない。すなわち、ハード面では電子顕微鏡 本体まで含めた設計の変更や改良、ソフト面では高速画像認 識に基づくゴニオメータの高速・高精度制御など、多角的か つ抜本的な仕様や設計の変更が、問題解決に必要となってく る。例えば、ポールピースギャップや試料ホルダーの基本デ ザインの変更が実現すれば、その場観察用試料ホルダーの設 計思想が根本的に変わる可能性がある。当然のことながら、 必要となる専門知識や技術および研究開発予算は試料ホル ダー開発のみの規模では収まらなくなる。革新的な研究開発 を実現するための新たな人の繋がりを積極的に構築し、魅力 的な研究提案でもって潤沢な経済的支援の確保に力を注ぐこ とが、日頃の研究の積み重ねと同じくらい重要となる。欧米 の電子顕微鏡コミュニティーはそうした活動に長けており、 それが収差補正電子顕微鏡やクライオ電子顕微鏡といった革 新的な成果をもたらしているのはよく知られるところであ る。次の革新的成果は日本から、を目標に今後も努力してい きたい。

謝辞

本稿で紹介した内容は、以下の諸氏との共同研究によるも のです。斉藤光、光原昌寿、中島英治、学生諸氏(九州大学)、 村山光宏(バージニア工科大学)、佐藤和久(大阪大学)、工 藤博幸(筑波大学)、宮崎伸介(サーモフィッシャーサイエン ティフィック)、權堂貴志、宮崎裕也(株式会社メルビル)、川 本克巳、堀井則孝、古河弘光(株式会社システムインフロン ティア)、坂本昌、平上大輔(日本製鉄株式会社)。また、これ らの研究は以下の支援を受けました。科研費(JP25286027、 JP18K18954、JP18H05479、JP19H02029、JP20H02426)、JST -CREST(#JPMJCR18J4、#JPMJCR1994)、JST先端計測分析 技術・機器開発プログラム、池谷科学技術振興財団、九州大 学、バージニア工科大学。さらに、本稿の作成にあたっては 日本学術振興会R026先端計測技術の将来設計委員会(委員 長:大阪大学 杉山昌章 特任教授)での討論を参考にさせて いただきました。以上のご支援に御礼申し上げます。

参考文献

- S.Hata, S.Matsumura, N.Kuwano and K.Oki : Acta Mater., 46 (1998), 881.
- S.Hata, S.Matsumura, N.Kuwano, K.Oki and D.Shindo : Acta Mater., 46 (1998), 4955.
- 3) S. Hata, T. Mitate, N. Kuwano, S. Matsumura, D. Shindo and K. Oki : Mater. Sci. Eng. A, 312 (2001), 160.
- 4) K. Kimura, S. Hata, S. Matsumura and T. Horiuchi : J. Electron Microscopy, 54 (2005), 373.
- 5) S.Hata, K.Kimura, H.Gao, S.Matsumura, M.Doi, T.Moritani, J.S.Barnard, J.R.Tong, J.H.Sharp and P.A.Midgley : Adv. Mater., 20 (2008), 1905.
- 6) S.Hata, H.Miyazaki, S.Miyazaki, M.Mitsuhara, M.Tanaka, K.Kaneko, K.Higashida, K.Ikeda, H.Nakashima, S.Matsumura, J.S.Barnard, J.H.Sharp and P.A.Midgley : Ultramicroscopy, 111 (2011), 1168.
- 7) S.Hata, H.Furukawa, T.Gondo, D.Hirakami, N.Horii,
 K.Ikeda, K.Kawamoto, K.Kimura, S.Matsumura,
 M.Mitsuhara, H.Miyazaki, S.Miyazaki, M.Murayama,
 H.Nakashima, H.Saito, M.Sakamoto and S.Yamasaki :
 Microscopy, 69 (2020), 141.
- 8) S. Hata, T. Honda, H. Saito, M. Mitsuhara, T.C. Petersen and M. Murayama : Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 24 (2020), 100850.
- 9) J.Kacher and I.M.Robertson : Acta Mater., 60 (2012), 6657.
- J.N.Clark, J.Ihli, A.S.Schenk, Y.-Y.Kim, A.N.Kulak, J.M.Campbell, G.Nisbet, F.C.Meldrum and I.K.Robinson : Nature Mater., 14 (2015), 780.
- S.Hata, S.Miyazaki, T.Gondo, K.Kawamoto, N.Horii, K.Sato, H.Furukawa, H.Kudo, H.Miyazaki and M.Murayama : Microscopy, 66 (2017), 146.
- 12) A. Ulvestad, M.J. Welland, W. Cha, Y. Liu, J.W. Kim, R. Harder, E. Maxey, J.N. Clark, M.J. Highland, H. You, P.Zapol, S.O. Hruszkewycz and G.B. Stephenson : Nature Mater., 16 (2017), 565.
- L.Roiban, S.Li, M.Aouine, A.Tuel, D.Farrusseng and T.Epicier : J. Microscopy, 269 (2018), 117.
- 14) M.J. Cherukara, R. Pokharel, T.S. ÓLeary, J.K. Baldwin,

E. Maxey, W. Cha, J. Maser, R.J. Harder, S.J. Fensin and R.L. Sanberg : Nature Commun., 9 (2018), 3776.

- 15) H.Vanrompay, E.Bladt, W.Albrecht, A.Béché, M.Zakhozheva, A.Sánchez-Iglesias, L.M.Liz-Marzán and S.Bals : Nanoscale, 10 (2018), 22792.
- 16) S.Koneti, L.Roiban, F.Dalmas, C.Langlois, A.-S.Gay,
 A.Cabiac, T.Grenier, H.Banjak, V.Maxim and T.Epicier : Mater. Characterization, 151 (2019), 480.
- 17) W.Albrecht, E.Bladt, H.Vanrompay, J.D.Smith, S.E.Skrabalak and S.Bals : ACS Nano, 13 (2019), 6522.
- 18) J.Zhou, Y.Yang, Y.Yang, D.S.Kim, A.Yuan, X.Tian, C.Ophus, F.Sun, A.K.Schmid, M.Nathanson, H.Heinz, Q.An, H.Zeng, P.Ercius and J.Miao : Nature, 570 (2019), 500.
- 19) A. Skorikov, W. Albrecht, E. Bladt, X. Xie, J.E. S. van der Hoeven, A. van Blaaderen, S. Van Aert and S. Bals : ACS Nano, 13 (2019), 13421.
- 20) H. Vanrompay, J.-W. Buurlage, D.M. Pelt, V. Kumar,
 X. Zhuo, L.M. Liz-Marzán, S. Bals and K.J. Batenburg :
 Particle & Particle Systems Characterization, 37 (2020), 2000073.
- 21) W. Albrecht and S. Bals : J. Phys. Chem. C, 124 (2020), 27276.
- 22) M. Tanaka, M. Honda, M. Mitsuhara, S. Hata, K. Kaneko

and K. Higashida : Mater. Trans., 49 (2008), 1953.

- 23) A. Mussi, P. Cordier, S. Demouchy and B. Hub : Philos. Mag., 97 (2017), 3172.
- 24) 西田稔, 光原昌寿, 波多聰, 板倉賢, 中島英治, 奥西栄治: 熱処理, 50 (2010), 531.
- 25) K.L. Hasezaki, H. Saito, T. Sannomiya, H. Miyazaki,
 T. Gondo, S. Miyazaki and S. Hata : Ultramicroscopy,
 182 (2017), 249.
- 26) N.Shibata, Y.Kohno, A.Nakamura, S.Morishita, T.Seki, A.Kumamoto, H.Sawada, T.Matsumoto, S.D.Findlay and Y.Ikuhara : Nature Commun., 10 (2019), 2308.
- 27) 波多聰, 佐藤和久, 工藤博幸, 古河弘光, 川本克巳, 堀井 則孝, 加茂勝己, 宮崎伸介, 權堂貴志, 宮崎裕也, 斉藤光, 村山光宏: 顕微鏡, 54 (2019), 44.
- 28) 株式会社メルビルホームページ, https://www.melbuild. com/
- 29) K. Sato, H. Miyazaki, T. Gondo, S. Miyazaki, M. Murayama and S. Hata : Microscopy, 64 (2015), 369.
- 30) R.A. Bernal, R. Ramachandramoorthy and H.D. Espinosa: Ultramicroscopy, 156 (2015), 23.
- T. Higuchi, T. Gondo, H. Miyazaki, A. Kumagai, K. Akutagawa and H. Jinnai : Microscopy, 67 (2018), 296.

(2021年4月5日受付)