

高分解能電子顕微鏡によるペロブスカイト型酸化物の Structure image の観察

芝 原 寛 泰

High Resolution Electron Microscopic Study with Structure image of Perovskite-type Oxide

Hiroyasu SHIBAHARA

Received September 30, 1982

1. は じ め に

最近の電子顕微鏡（以下、電顕と略す）の性能の向上は著しく、最良の条件下においては原子オーダーの分解能をもつ像を得ることができる。従来の低分解能の電顕では、物質の同定はもっぱら電子回折法により行なわれていたが、この方法では数 10～数 100nm の広い領域にわたる平均的な情報しか得られず、局所的な構造解析は不可能であった。本研究で用いた高分解能電顕による Structure image の観察は像コントラストの解釈を正確に行えば、局所的な原子配列に関する情報が得られる。この様な高分解能電顕の材料研究にもたらす役割は大きく、今後の著しい発展が期待される。

一方、 BaTiO_3 、 KNbO_3 で代表されるペロブスカイト型酸化物は強誘電性等の性質をもっているため、電子材料セラミクスとして多くの研究対象になっている。本研究は、 BaTiO_3 の薄膜を真空蒸着法で作製し、高分解能電顕観察を行い、さらに Multi-slice 法¹⁾に基づくコンピュータシミュレーションによる計算像と比較することにより電顕像の解釈を行った。

また、本研究で用いた電子線の結晶内における動力学的取り扱いである Multi-slice法のコンピュータシミュレーションについても言及する。

2. 実験方法および結果

BaTiO_3 薄膜は市販の真空蒸着装置を用いて作製した。出発材料は市販の BaTiO_3 粉末を 100°C 、5 時間空気中で加熱して水分を除き、純度を 99.8% に調製して用いた。この粉末試料をタングステンバスケットに入れ、 $10^{-5}\sim 10^{-6}\text{Torr}$ の雰囲気中で急熱し、 NaCl 劈開面及び清浄なガラス面を基板として蒸着した。さらに水中で薄膜を基板から剝離し、電顕用カーボンマイクログリッド上にすくい観察用試料とした。試料の膜厚は多重干渉法 (MBI法) により求めた。

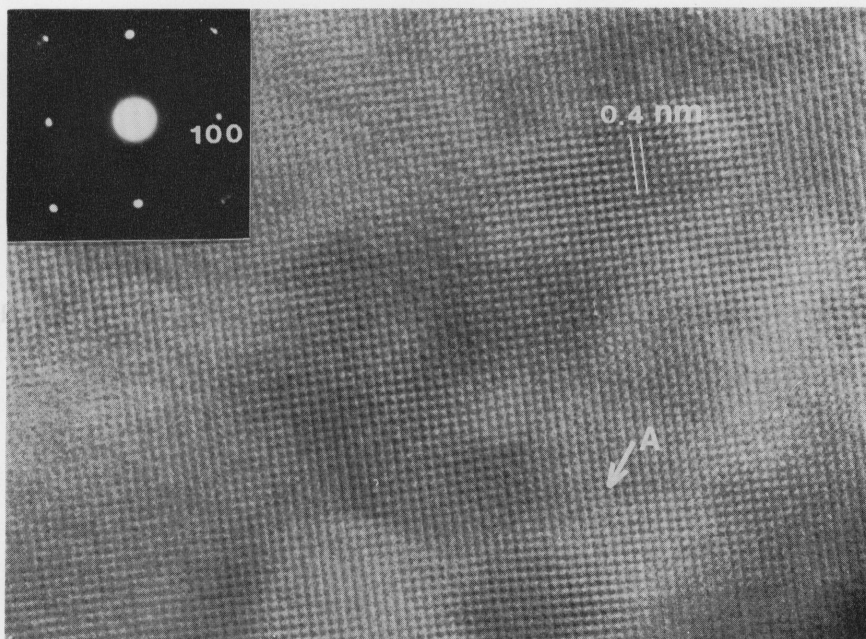


Fig. 1. BaTiO₃ 薄膜結晶の高分解能電顕像と電子回折像。電子の入射方向は $[010]$ で約 0.4 nm の格子縞が観察できる。

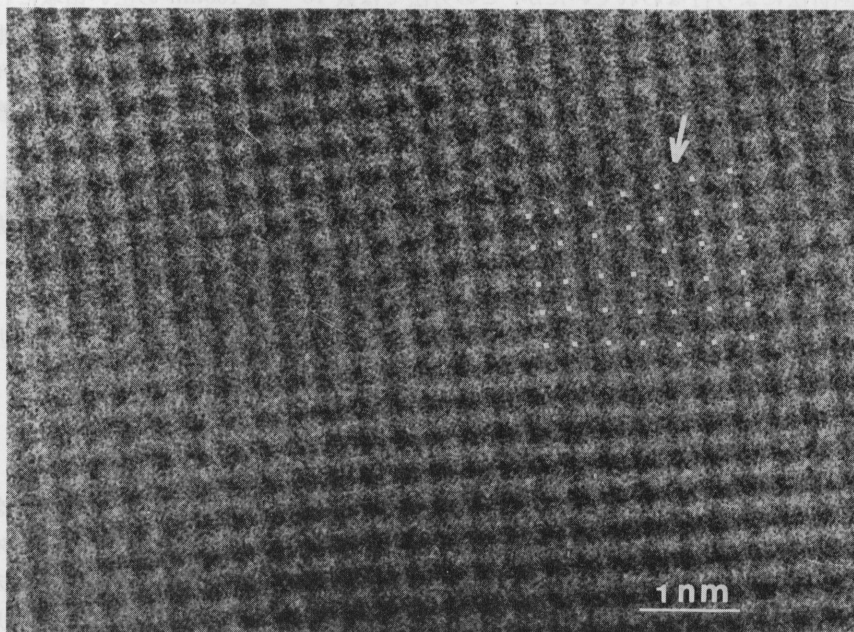


Fig. 2. Fig. 1 の A で示された部分の拡大写真。矢印の所で格子欠陥が観察される。

電顕像の撮影には JEM-200CS を用いたが、これは加速電圧 200KV でサイドエントリーゴニオメータを装備している。直接倍率は40万～65万倍で、軸上照射 (axial illumination) により through focus で撮影した。

加熱温度、時間を変えたときの BaTiO_3 非晶質薄膜の結晶化過程においてみられる、 TiO_6 八面体の面共有を含む結晶相の折出についてはすでに報告した²⁾。

膜厚20nmで500°C、24時間加熱して結晶化した試料の高分解電顕像でみられた Structure image を Fig. 1 に示す。電子回折像を Fig. 1 の左上に示す。電子回折像より成長した結晶相は正方晶の BaTiO_3 で、電子線の入射方向は $[010]$ であることがわかる。約0.4nmの (100) と (001) の格子縞が明瞭に観察され、電子回折像の解析結果とも一致する。

Fig. 2 は Fig. 1 のAの部分の拡大像であり、矢印で示す部分に格子欠陥が観察される。転位線が入射電子線とほぼ平行であることがわかる。

3. 考 察

本研究で対象としたペロブスカイト型酸化物の一般的な結晶構造を Fig.3 に示す。 BaTiO_3 では A site に Ba 原子が、B site に Ti 原子が位置する。Ti原子を中心としてO原子による octahedron が互いに頂点を共有し、その octahedron のすきまに Ba 原子が位置する構造をとっている。また BaTiO_3 の格子定数を表1にまとめた。Fig. 1 で、電子線の方向は $[010]$ であることがわかったが、 BaTiO_3 の結晶模型を使って $[010]$ 方向からみた結晶の原子配列の様子を Fig. 4 に示す。octahedron の中心にある Ti 原子はO原子と同じ方向に並んでいる。Fig. 5 は BaTiO_3 の結晶ポテンシャル (静電ポテンシャル) を $[010]$ 方向から投影したものである。密度分布に対応した濃淡をコンピュータのラインプリンターで重ね印字することにより表現した。Fig. 6 は試料を弱位相物体と仮定したときの transmission function の実数部の変化量を10段階

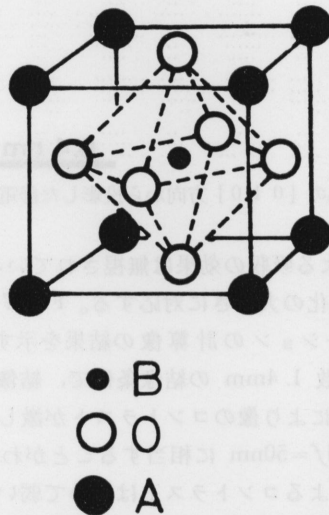


Fig. 3. ペロブスカイト型酸化物の結晶構造。一般形は ABO_3 で、チタン酸バリウムでは A site に Ba, B site に Ti が位置する。

表 1. BaTiO₃の格子定数

Lattice constants of BaTiO₃

$$a=0.3994 \text{ nm}$$

$$c=0.4038$$

(ASTM)

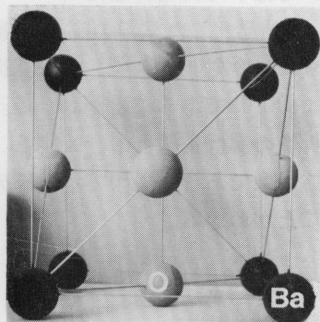


Fig. 4. BaTiO₃ の結晶模型を [0 1 0] 方向から投影した様子を示す。

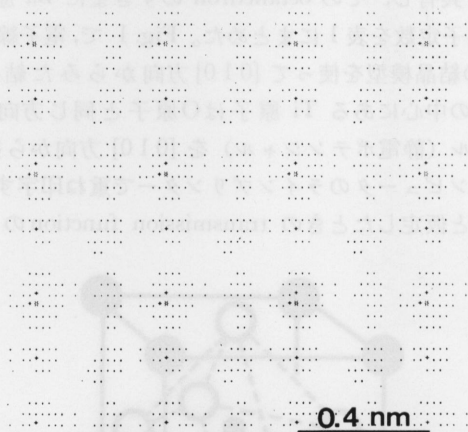


Fig. 5. BaTiO₃ 結晶の [0 1 0] 方向から投影した静電ポテンシャル分布。

に分けて示した。ただし、試料による吸収の効果は無視されている。これは、ある一定の厚さの結晶薄膜を通過した電子波の位相変化の大きさに対応する。Fig. 7 に BaTiO₃ 結晶の Multi-slice 法によるコンピュータシミュレーションの計算像の結果を示す (Appendix 参照)。加速電圧 200KV, 膜厚 20nm, 球面収差係数 1.4mm の結像条件で、結像には色収差とビームの開き角は考慮されていない。 Δf の大きさにより像のコントラストが激しく変わる。Fig. 1 と比較することにより観察された電顕像は約 $\Delta f=50\text{nm}$ に相当することがわかる。この結像条件では、Ba の原子位置が黒く表われ酸素原子によるコントラストは極めて弱いことがわかる。定性的には、重原子では電子が通りにくいと説明できるが、局所的な結晶構造の決定を試みるにはさらに検討が必要である。



Fig. 6. 弱位相物体を仮定したときの transmission function の実数部の変化量を示す。

4. 結 論

真空蒸着法で得た BaTiO_3 薄膜結晶の高分解能電顕による観察を行った。また、Multi-slice 法によるコンピュータシュミレーションプログラムを作成し、これによる計算像との対応により原子配列と像中のコントラストとの関係を明らかにした。また、格子欠陥に対応する像を直接的に見出した。

BaTiO_3 は原子変位型強誘電性結晶であるが、正確な局所的原子配列を調べるには、原子位置の微小なずれを分解できる結像条件を見出すことが必要である。計算結果では、無収差完全レンズで、色収差を極端に小さくすれば、ある特定の defocus 量で原子の配列に対応したコントラストが得られる可能性を示している。

謝 辞

実験を行うにあたり、高分解能電子顕微鏡像の撮影に御協力頂いた、大阪大学工学部橋本初次郎教授に、また、コンピュータプログラム作成にあたり、資料を提供して頂いた、Arizona 州立大学 Skarnulis 氏に謝意を表します。

なお、シュミレーションプログラムは、ソード製 M-23 パーソナルコンピュータでフォートランソースプログラムを作成し、TBASIC (通信用 BASIC) でつくられたファイル転送用プログラムを用いて、本学の MELCOM 700 に転送して実行した。MELCOM 700 を利用するにあたり種々の助言を頂いた本学附属教育実践研究指導センターの諸氏に感謝致します。

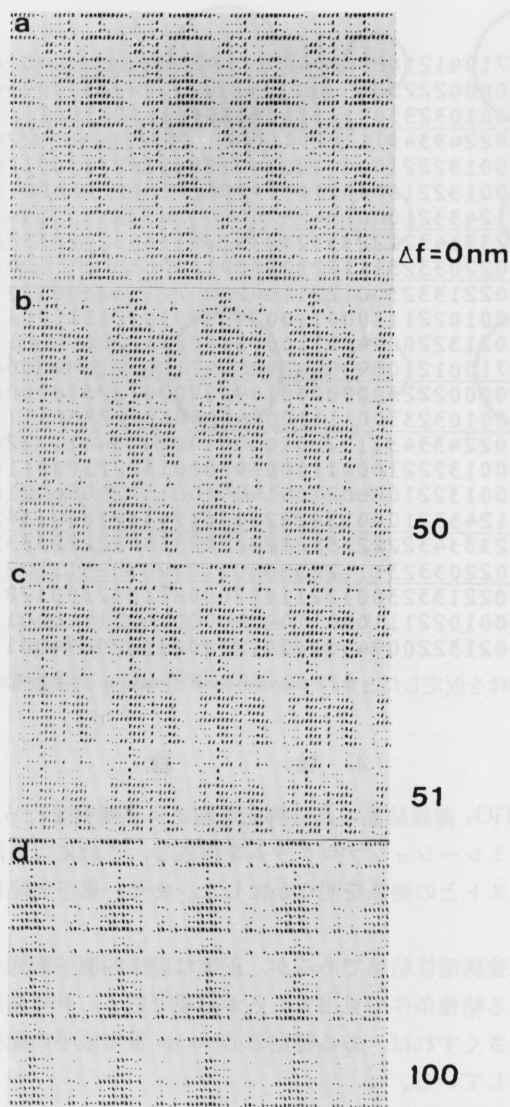


Fig. 7. Multi-slice 法による image plane での強度の計算像。 Δf は defocus 量 (under 側を正にとる) を示す。

文 献

- 1) Cowley, J. M. and Moodie, A. F.; Acta Cryst. 10 (1957) 609
- 2) Shibahara, H. and Hashimoto, H.; to be published.
- 3) Swanson and Fuyay; NBS Circular 3 (1953) 539

Appendix

1. 電子顕微鏡の結像原理

一般の電子顕微鏡は、収束レンズ、対物レンズ、中間レンズ及び投影レンズから成るが、このうち対物レンズが最も像質に影響を与える。対物レンズの ray-diagram を Fig. 8 に示す。

結晶性の試料を照射した電子は、結晶を構成する各原子によって散乱される。その散乱波は互いに干渉し合い、特定の方向に強度をもった Bragg 反射波となり、無限遠に電子回折像を作る（フランホーファ回折に相当）。さらに電子回折波は発散され、レンズにより何段も拡大され電子顕微鏡像が形成される。以上の過程を詳しく述べる。

強度 1 の平面波が結晶を通り抜けたあと $q(\mathbf{r})$ (transmission function) で表わされる波になったとする。 $\mathbf{r}$ は結晶内の位置座標である。これが対物レンズを通過したあと back-focal plane に $Q(\mathbf{g})$ なるフランホーファ回折像ができたとすると ($\mathbf{g}$ は逆格子空間の座標) (1)式が成立する。

$$Q(\mathbf{g}) = \mathcal{F}(q(\mathbf{r})) \quad (1)$$

$\mathcal{F}$ はフーリエ変換を示す。さらに image plane に現れる波動関数を $\psi(\mathbf{r}_i)$ とすると、(2)式の様に $Q(\mathbf{g})$ のフーリエ変換で与えられる。

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}_i) &= \mathcal{F}(Q(\mathbf{g})) \\ &= q(-\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2)$$

従って電子顕微鏡像として観測される像強度 $I(\mathbf{r}_i)$ は

$$I(\mathbf{r}_i) = \psi(\mathbf{r}_i) \cdot \psi^*(\mathbf{r}_i) \quad (3)$$

となる。実際の対物レンズには球面収差があり、光軸から離れた電子線の位相がずれる。そこで、

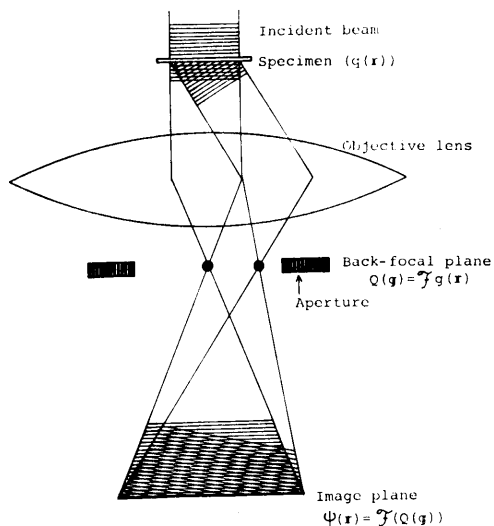


Fig. 8. 電子顕微鏡における結像を示す対物レンズの ray-diagram. 図では二波動起における格子縞の形成の様子を示してある。

球面収差の影響を少なくするため back-focal plane に紋りを入れる。Aperture function $a(\mathbf{g})$ は

$$a(\mathbf{g}) \begin{cases} =1 & (g \leq g_0) \\ =0 & (g > g_0) \end{cases} \quad (4)$$

で与えられる。 g_0 は back-focal plane における円形紋りの半径を逆空間座標で示している。

また、散乱波の位相は、対物レンズの defocus 量によっても変化をうける。結局、対物レンズの back-focal plane における波面位相関数 $\gamma(\mathbf{g})$ は (Schrezer 1949)

$$\gamma(\mathbf{g}) = (\pi/2) (C_s \cdot \lambda^3 g^4 - 2 \cdot \Delta f \cdot \lambda g^2) \quad (5)$$

で与えられる。ここで C_s は対物レンズの球面収差係数, Δf は defocus 量 (under 側を正にとる), λ は入射波の波長を示す。以上より、完全レンズに対するフランホーフェ回折像 $Q(\mathbf{g})$ ((1)式) に対して実際のレンズでは

$$Q'(\mathbf{g}) = Q(\mathbf{g}) \cdot a(\mathbf{g}) \cdot \exp(-i\gamma(\mathbf{g})) \quad (6)$$

で表わされ、image plane における波動関数は

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}_i) &= \mathcal{F}(Q'(\mathbf{g})) \\ &= q(-\mathbf{r}) * \mathcal{F}(a(\mathbf{g})) * \mathcal{F}[\exp\{-i\gamma(\mathbf{g})\}] \end{aligned} \quad (7)$$

となる。 $*$ は convolution operation である。 $\exp\{i\gamma(\mathbf{g})\}$ はレンズの伝達関数 (transfer function) に像コントラストに大きく影響を与える。

2. 弱位相物体の取扱い

電子線の位相だけを変化させる位相物体では transmission function $q(\mathbf{r})$ は

$$q(\mathbf{r}) = \exp\{-i\sigma\phi(\mathbf{r})\} \quad (8)$$

で表わされ、吸収の項 $\mu(\mathbf{r})$ を含めると

$$q(\mathbf{r}) = \exp\{-\sigma\phi(\mathbf{r}) - \mu(\mathbf{r})\} \quad (9)$$

となる。ここで $\phi(\mathbf{r}) = \phi_p(\mathbf{r}) \cdot \Delta Z$, ΔZ は結晶の厚さ, $\phi_p(\mathbf{r})$ は入射電子線方向の結晶の投影ポテンシャルで、Fig. 5 に相当する。 σ は interaction 係数で $\sigma = \pi/\lambda_0 E$ で表わされる (λ_0 : 真空中での電子波の波長, E : 加速電圧)。また、 $\sigma\phi(\mathbf{r}) \ll \pi/2$ のとき(8)式は

$$q(\mathbf{r}) = 1 - i\sigma\phi(\mathbf{r}) \quad (10)$$

となり、軽い原子では 10~20nm まで成立し、弱位相物体とよばれる。

レンズの back-focal plane では(10)式のフーリエ変換が振幅となるから、レンズの transfer function を考慮して

$$\begin{aligned} Q(\mathbf{g}) &= [\mathcal{F}(1 - i\sigma\phi(\mathbf{r}))] \cdot \exp\{-i\gamma(\mathbf{g})\} \\ &= \delta(\mathbf{g}) - i\sigma\Phi(\mathbf{g}) \cdot \{\cos\gamma(\mathbf{g}) - i\sin\gamma(\mathbf{g})\} \\ &= \delta(\mathbf{g}) - \sigma\Phi(\mathbf{g}) \sin\gamma(\mathbf{g}) - i\sigma\Phi(\mathbf{g}) \cos\gamma(\mathbf{g}) \end{aligned} \quad (11)$$

$\Phi(\mathbf{g})$ は $\phi(\mathbf{r})$ のフーリエ変換, $\delta(\mathbf{g})$ はデルタ関数で、透過した散乱波を示す。image plane での振幅 $\psi(\mathbf{r})$ は(11)式のフーリエ変換であるから、対物紋りを無視すると、

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \mathcal{F}(Q(\mathbf{g})) \\ &= 1 - \mathcal{F}[\sigma\Phi(\mathbf{g}) \cdot \sin\gamma(\mathbf{g})] - i\mathcal{F}[\sigma\Phi(\mathbf{g}) \cdot \cos\gamma(\mathbf{g})] \end{aligned} \quad (12)$$

従って観測される像強度は、二次の項を無視小とすれば

$$\begin{aligned}
 I &= \psi(\mathbf{r}) \cdot \psi(\mathbf{r})^* \\
 &= [1 - \mathcal{F}[\sigma \Phi(\mathbf{g}) \cdot \sin \gamma(\mathbf{g})] - i \mathcal{F}[\sigma \Phi(\mathbf{g}) \cdot \cos \gamma(\mathbf{g})]] \\
 &\quad \cdot [1 - \mathcal{F}[\sigma \Phi(\mathbf{g}) \cdot \sin \gamma(\mathbf{g})] + i \mathcal{F}[\sigma \Phi(\mathbf{g}) \cdot \cos \gamma(\mathbf{g})]] \\
 &\doteq 1 - 2\mathcal{F}[\sigma \Phi(\mathbf{g}) \cdot \sin \gamma(\mathbf{g})] \\
 &\doteq 1 - 2\sigma \phi(-\mathbf{r}) * \mathcal{F}[\sin \gamma(\mathbf{g})]
 \end{aligned} \tag{13}$$

ここで、 $\sin \gamma(\mathbf{g})$ は特に、位相コントラストの transfer function とよばれる。

3. 強位相物体の Multi-slice 法による取り扱い

(10)での弱位相物体近似が成立しない膜厚の大きい試料、あるいは重い原子から成る試料では、電子の多重散乱がおこり、結晶内での dynamical な相互作用を考慮する必要がある。

Cowley と Moodie (1957) によって提案された、波動光学的な取り扱いである Multi-slice 法について述べる。

Multi-slice法では、まず、結晶を ΔZ の厚さに分割する (Fig. 9)。さらに、 ΔZ の厚さを potential layer (電子の散乱に関係) と vacuum layer (電子がホイヘンスの原理に従って伝播する) に分ける。各層での transmission function を $q_1, q_2, \dots, q_n$, propagation function を p (すべて等しいとみなす) とする。1st. potential layer を通過した波は (入射波の振幅を1として)

$$\psi_1(\mathbf{r}) = q_1(\mathbf{r}) \cdot 1 \tag{14}$$

となり、さらに、伝播による位相振幅変化をうけ(15)式の如く、propagation function p との convolution で与えられる。

$$\psi_1'(\mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{r}) * p \tag{15}$$

次に、2nd. potential layer を通過すると、同様に

$$\begin{aligned}
 \psi_2(\mathbf{r}) &= q_2(\mathbf{r}) \cdot \psi_1'(\mathbf{r}) \\
 &= q_2(\mathbf{r}) \cdot [\psi_1(\mathbf{r}) * p]
 \end{aligned} \tag{16}$$

3rd. potential layer に入る前は

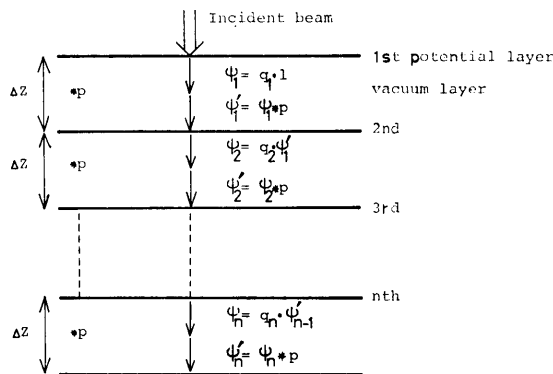


Fig. 9. Multi-slice 法での計算原理の説明図。

transfer function $T_r(u, v)$ については、近似的に、

$$T_r(u, v) = \exp \{ i(\pi \Delta f \cdot \lambda \cdot (u^2 + v^2) - \pi/2 \cdot C_s \cdot \lambda^3 \cdot (u^2 + v^2)^2) \} \quad (20)$$

で表わされる (Scherzer 1948)。beam の発散については、Frank による取扱い、色収差については、Fejes による取り扱いの方法を採用した。

実際の計算にあたっては、convolution の計算を FFT (Fast Fourier Transform) を用いることにより積におきかえ計算時間の短縮を計っている (Ishizuka and Uyeda 1977)。フローチャートを Fig. 10 に示す。像強度の出力には、強度の最小値を background として差し引き、S/N 比の向上を試みている。

像コントラストの計算にあたっては、特に散乱能の大きい原子を含む場合、高次の Bragg 反射が結像に寄与する場合、T. C. C. (Total Crossection Coefficient) が重要となり、強位相物体に対する一般的な取扱いとして考慮する必要がある。

参 考 文 献

- 1) Cowley, J. M.; Diffraction Physics (1975) (North-Holland Pub. Amsterdam)
- 2) Fejes, P. L., Iijima, S. and Cowley, J. M.; Acta Cryst. **A29** (1973) 710
- 3) 橋本初次郎; 応用物理 **42** (1973) 330
- 4) 橋本初次郎, 遠藤久満; 応用物理 **45** (1976) 104
- 5) 橋本初次郎; 電子顕微鏡 **17** No. 1 (1982) 41
- 6) Hashimoto, H., Endoh, H., Takai, Y., Tomioka, H. and Yokota, Y.; Proc. Nobel Symposium, Chemica Scripta, **14** (1978~1979) 23
- 7) 飯島澄男; 電子顕微鏡 **10** No. 1 (1975) 35
- 8) Ishizuka, K. and Uyeda, N.; Acta Cryst. **A 33** (1977) 740
- 9) O'keefe, M. A. and Sanders, J. V.; Acta Cryst. **A 31** (1975) 307
- 10) Scherzer, O.; J. Appl. Phys. **20** (1949) 20

Summary

Barium titanate is an interesting compound whose ferroelectric nature make it candidate material for electric devices.

The structure images of the crystallized BaTiO₃ thin film from amorphous state, which were prepared by vacuum deposition on NaCl cleavage face, were observed by high resolution electron microscopy. The images depicted direct representation of the projection of crystal structure and the presence of lattice defects. Comparison of experimental and computed images by Multi-slice method provided the direct information of the arrangement of atoms and showed the possibility for finding atomic displacement in BaTiO₃ having ferroelectricity.