

# 相反定理に基づく環状明視野 STEM 結像の考察

## Study of Annular Bright-Field STEM Imaging Based on Reciprocity

阿部 英司<sup>a</sup>, 石川 亮<sup>b</sup>

Eiji Abe and Ryo Ishikawa

<sup>a</sup> 東京大学大学院工学系研究科

(<sup>b</sup> 現: オークリッジ米国立研, 学振海外特別研究員)

**要旨** 最近, 結晶中の軽元素原子を捉える高感度イメージング法として, 収差補正後の大角度取束ビームを用いた環状明視野 (Annular Bright-Field: ABF) STEM 法が注目を集めている. 通常の STEM 明視野結像と比較して, ABF 結像は極めて高感度であり, 結晶中のリチウム原子や水素原子の観察がなされるまでに至っている. 本稿では ABF 結像の妙味を, TEM 法との相反性に基づいて解釈を試みた例を簡潔に述べる.

**キーワード**: 原子分解能 STEM, 球面収差補正, 環状明視野法, 軽元素観察

### 1. はじめに

走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) 法は, 収束電子ビームを試料上で走査させ, 試料各位置からの透過電子強度を二次元マッピングする結像法である. 1960 年代後半, Crewe らは環状検出器と組み合わせた暗視野 (Annular Dark-Field: ADF) STEM 法を考案し, カーボン支持膜上に分散された個々のトリウム (Th) 原子の像を捉えることに成功した<sup>1)</sup>. この先駆的な仕事からおおよそ 40 年を経た現在, STEM 機の性能は収差補正技術を含めて飛躍的な進歩を遂げ, 多種多様な先端材料の微細構造解析に無類の威力を発揮している<sup>2)</sup>. 最も頻繁に用いられる高角散乱 ADF (HAADF) 法は, 原子番号 (Z) コントラストとして知られるように, 構造中の重元素位置を効果的に浮かび上がらせる. この際, 相対的に軽元素位置からの情報は大きく減じられてしまうことになる. 最近, 軽元素位置を捉える高感度イメージング法として, 収差補正後の大角度取束ビームを用いた環状明視野 (Annular Bright-Field: ABF) STEM 法が注目を集めている<sup>3,4)</sup>. 通常の STEM 明視野結像と比較して, ABF 結像は極めて高感度であり, 結晶中のリチウム原子<sup>5,6)</sup> や水素原子<sup>7,8)</sup> の観察がなされるまでに至っている. 本稿では ABF 結像の妙味を, TEM 法との相反性に基づいて解釈を試みた例<sup>7)</sup> をごく簡単に紹介したい.

### 2. STEM における明視野像

#### 2.1 STEM と TEM の相反性

STEM における明視野像は, 通常の TEM 法における結像と等価であることが相反定理より導かれる<sup>9)</sup>. 図 1 に示す TEM 法において, 光源 (point source) から放出される電子は平面波として試料上の一点へ入射し, 散乱・回折された後にレンズによって収束され, 結像面における一点の強度を与える. この ray-diagram を上下さかさまにすると, STEM における明視野結像となる<sup>9)</sup> (図 1 右). すなわち, レンズにより収束されて, 斜め方向からある角度を持って試料上の一点へ入射する平面波 (電子) は散乱・回折され, 光軸に沿った真下の明視野検出器上に強度を与える. 通常の高分解能 TEM 法においては, 入射電子ビームの平行性をできるだけ

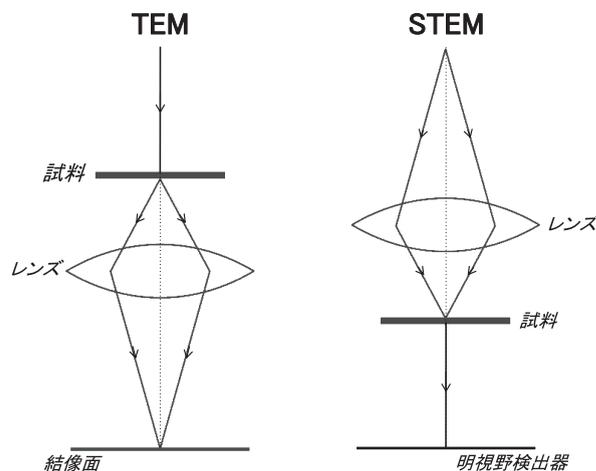


図 1 TEM および STEM 明視野結像の ray-diagram<sup>9)</sup>. 互いに相反性が成立する.

<sup>a</sup> 〒 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1  
 TEL & FAX: 03-5841-7167  
 E-mail: abe@material.t.u-tokyo.ac.jp  
 2012 年 11 月 13 日受付

高めて空間可干渉性を得ているが、これはSTEMにおいて明視野検出器を極力小さくし、そこへ到達するビームの平行性を保つことに対応する。この設定のもとでは、STEM明視野像は高分解能TEM像と等価な位相コントラストを呈することとなる。ちなみに、HAADF-STEMと等価な結像をTEMにおいて実現するには、試料への大角度ホローコーン照射を行い、光軸回りに十分小さな絞りを挿入して結像すればよい。

収差補正後のSTEMでは、コヒーレントビームを大きな収束角で入射することが可能となった。この大きなダイレクトビームディスク中に環状の検出器設定をするのが環状明視野(ABF)STEM法である(図2右)。ABF結像の特徴は、相反定理によってホローコーン照射(hollow-cone illumination: HCI)TEM法(図2左)と等価であることが示される<sup>7,10</sup>。TEMにおけるHCI法は、高分解能・高感度実現のための一手法として40年以上も前から試みられていたが<sup>11,12</sup>、高い精度でのビームロッキング照射が要求されるなど、その真の実力の発現には装置的な困難があった<sup>13</sup>。上下逆さまとしてSTEM-ABF法へと代替することで、比較的シンプルかつ安定な装置構成をもってそのコンセプトが実現できたとも言えよう。Roseは1970年代の半ばにすでに、相反定理に基づいてABF-STEM位相コントラスト法の詳細を議論している<sup>10</sup>。

## 2.2 斜め照射位相コントラスト法

ビームを斜めに入射するHCI法は、古く光学顕微鏡の時代より実践されていた<sup>14</sup>。その主要な原理は、位相コントラスト法における1)色収差( $C_c$ )影響の軽減、および2)情報限界の向上、の2点である。まず、1)について述べる。通常軸上照射結像では、散乱波( $k$ )は $C_c$ の影響により位相が乱されるため、 $C_c$ の影響を受けない光軸に沿う透過波( $K$ )との干渉性が損なわれてしまう。ビームを試料へ斜め入射(軸外照射)することで、透過波も $C_c$ の影響を受けることになるが、このときビーム入射角に対応する散乱波(図3)は透過波と同じだけの $C_c$ の影響を受けることになる。すなわちこれらは互いに可干渉となり、部分的に $C_c$ の影響を打ち消

す状況が実現する。この斜め入射色消し法によるTEM像の高分解能化に関する先駆的な試みは、Komodaにより報告されている<sup>15</sup>。続いて、2)について述べる。位相コントラストの情報限界は、像強度主要成分である透過波と散乱波の干渉(線形結像項)に関して、後者の高周波域をどこまで結像に取り込めるかで与えられる。この高周波限界は、主にレンズの位相伝達特性と $C_c$ で決まる装置定数であるが、図4に示すように、軸上照明における限界が光軸回りの太線丸で与えられたとしよう。このとき、この限界角度までの斜め入射が可能となり、結果として最大で2倍までの高周波散乱を結像に取り込めることになる。この状況は、後の図7にて述べるように、大角度収束電子回折パターンの高次回折ディスクの一部がABF検出器上に寄与する(重なる)様子を思い浮かべると、より直感的な解釈の一助となるかもしれない。

HCI-TEM法における位相コントラスト伝達関数(phase-contrast transfer function: PCTF)は、レンズの波面収差関数 $\chi(q)$ ( $q$ は散乱ベクトル)を用いて以下のように表される<sup>10,12</sup>。

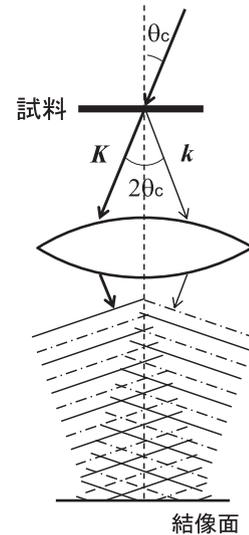


図3 ビーム斜め入射における色消し条件を説明するための模式図。

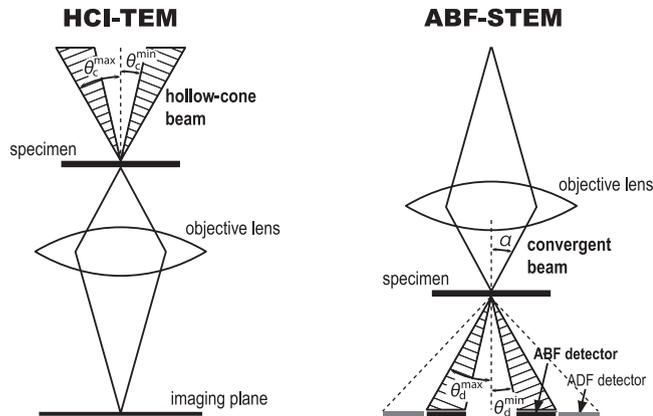


図2 ホローコーン照射(HCI)TEMおよび環状明視野(ABF)STEMのray-diagram。互いに相反性が成立する。

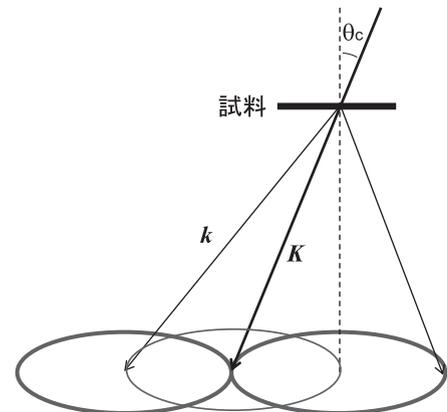


図4 ビーム斜め入射における情報限界の拡張を説明するための模式図。

$$L(\mathbf{q}) = \frac{1}{2\pi(\theta_c^{\max} - \theta_c^{\min})} \int_{\theta_c^{\min}}^{\theta_c^{\max}} \int_{\phi} \sin(\chi(\mathbf{k}) - \chi(\mathbf{K})) d\phi d\theta_c \quad (1)$$

ここで  $\phi$  は光軸回りの方位角を、 $\theta_c$  はコーン入射角を表す。図 2 との対応により、HCI-TEM における  $\theta_c$  の最小角 ( $\theta_c^{\min}$ ) と最大角 ( $\theta_c^{\max}$ ) は、それぞれ ABF-STEM における検出器の内角 ( $\theta_a^{\min}$ ) と外角 ( $\theta_a^{\max}$ ) に相当することになる。(1) 式をもとに、最適な PCTF を与える  $\theta_c$  の角度範囲を見積もってみよう。収差補正後の TEM/STEM 機において 3 次の球面収差 ( $C_3$ ) が 0 であるとする、5 次の球面収差 ( $C_5$ ) がレンズ位相伝達を支配することになる<sup>7)</sup>。このとき、固定された  $\theta_c$  に関して PCTF は

$$L(u, \theta_c) = \oint \sin \left[ \frac{\pi}{3} C_5 \lambda^5 \left\{ \left( \sqrt{(u + \theta_c \cos \phi)^2 + (\theta_c \sin \phi)^2} \right)^6 - \theta_c^6 \right\} \right] d\phi \quad (2)$$

で与えられる。ここで  $u$  は  $\mathbf{q}$  の大きさを、 $\lambda$  は入射電子波長を表す。今回、(2) 式に沿った計算は一定以上の高周波域をカットするための絞りを入っていないため、図 5 に示すように  $\mathbf{q}$  に対して微細に振動する様子が表れている。この振動とは別に、 $\mathbf{q}$  に対して大きなうねりを示す振る舞いも見て取れ、PCTF が最初にゼロとなる (first-zero) 情報限界の目安が  $\theta_c$  に依存してわずかながらシフトすることが分かる (図 5 右上)。このような特徴をもとに  $\theta_c$  範囲の最適化を試みた結果、 $11 \text{ mrad} \leq \theta_c \leq 22 \text{ mrad}$  における PCTF ((1) 式) が良好な形状を示すことが判明した<sup>7)</sup>。図 5 中に赤太線で示すように、情報限界 (first-zero) は  $22.5 \text{ nm}^{-1}$  にまで達しており、これ

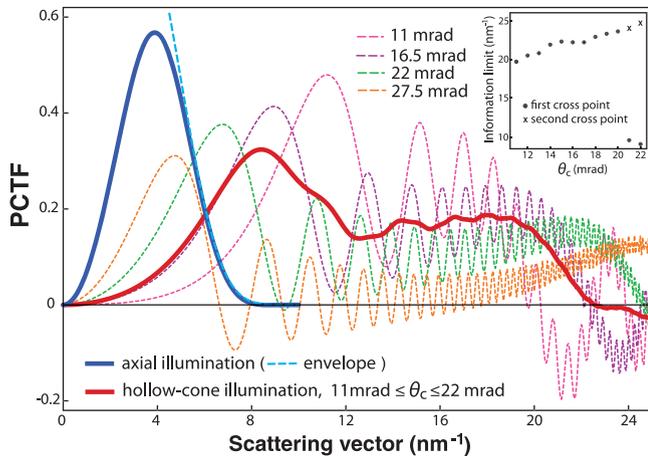


図 5 ホローコーン照射における位相コントラスト伝達関数 (HCI-PCTF)。波長  $2.5 \text{ nm}$ 、 $C_5 = 1.5 \text{ mm}$  として計算した。点線で示す曲線は固定された  $\theta_c$  での PCTF を表し、各々が最初にゼロとなる値 (first-cross point) を右上にプロットしてある。 $\theta_c$  が  $20 \text{ mrad}$  より大きくなると first-cross point が  $10 \text{ nm}^{-1}$  以下の低周波域となることから、 $20 \text{ mrad}$  近傍で  $\theta_c^{\max}$  が最適化される。角度範囲 ( $\theta_c^{\min} \sim \theta_c^{\max}$ ) が最適化された HCI-PCTF を赤太線で示す。比較のため、軸上照射における PCTF を青太線で示した (主なパラメータ<sup>16)</sup>:  $C_3 = -40 \text{ nm}$ , デフォーカス値  $= 9 \text{ nm}$ ,  $C_5 = 1.4 \text{ mm}$ 。青点線は色収差による包絡関数である。

は実空間で  $44.4 \text{ pm}$  の相関距離に相当する。比較のため、一例として示した軸上照射における収差補正 TEM の PCTF<sup>16)</sup> (図 5 中の青太線) の情報限界を大きく上回ることが一目瞭然であろう。軸上照射 TEM の情報限界は、 $C_5$  による包絡関数 (青点線) により著しく制限されてしまうのである。HCI-PCTF でさらに特筆すべきは、全体に高周波域までなだらかな形状となっており、広い周波数域でほぼ同程度に位相が伝達されることが期待できる。それゆえ、単に情報限界に相当する分解能のみならず、弱い散乱体である軽元素の結像に際してシグナル・ノイズ比の改善が見込まれるのである。

### 3. ABF-STEM による結晶中水素の観察

前節で導出した  $\theta_c$  範囲は、ABF 結像に最適な検出角度範囲を与える。これを基に、我々は結晶中の水素原子の ABF-STEM 観察に成功した<sup>7)</sup>。これ以前の水素原子観察としては、グラフェン上に吸着した個々の ad-atom を通常の TEM 位相コントラストで捉えたとする、極めて興味深い報告がなされていた<sup>17)</sup>。ただ残念なことに、その後の検証によって実際に観察されていたのは水素原子ではなく、より安定な複合欠陥構造であろうとの結論に至っている<sup>18)</sup>。もし観察コントラスト (黒点) が吸着水素原子であったならば、ビーム照射中に頻繁に脱離・吸着 (すなわち黒点の生成・消滅) を生じることが予測されるが、このような振る舞いが全く見られず黒点コントラストが極めて高い安定性を示したためこの判断に至った。TEM/STEM 実験は、極高真空中での高エネルギー電子ビーム照射という、軽元素にとっては過酷な環境のもとで行われるため、観察時には「何を捉えているのか」について特に気を付けなくてはならない。結晶中の水素原子観察においては、高エネルギー電子ビーム照射中のノックオン等の損傷を十分に抑制する必要があるため、我々は相安定性の極めて高い  $\text{YH}_2$  結晶を観察試料として選択した (詳細は Ref. 7 の Supplement 参照)。

水素化物  $\text{YH}_2$  は蛍石型構造を持ち、 $[100]$  方位からの STEM 観察により Y 原子と H 原子がそれぞれ独立に投影される (図 6 左)。ABF 検出器角度範囲を前述の  $11 \text{ mrad} \leq \theta_c$

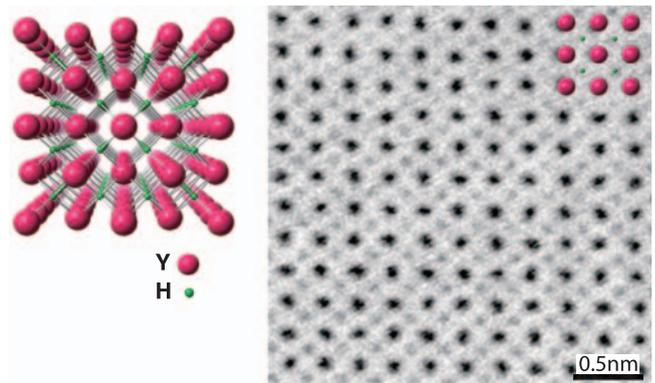


図 6 PCTF により最適化された ABF 検出器角度設定により取得した  $\text{YH}_2$  結晶 (左) の原子分解能 STEM 像。

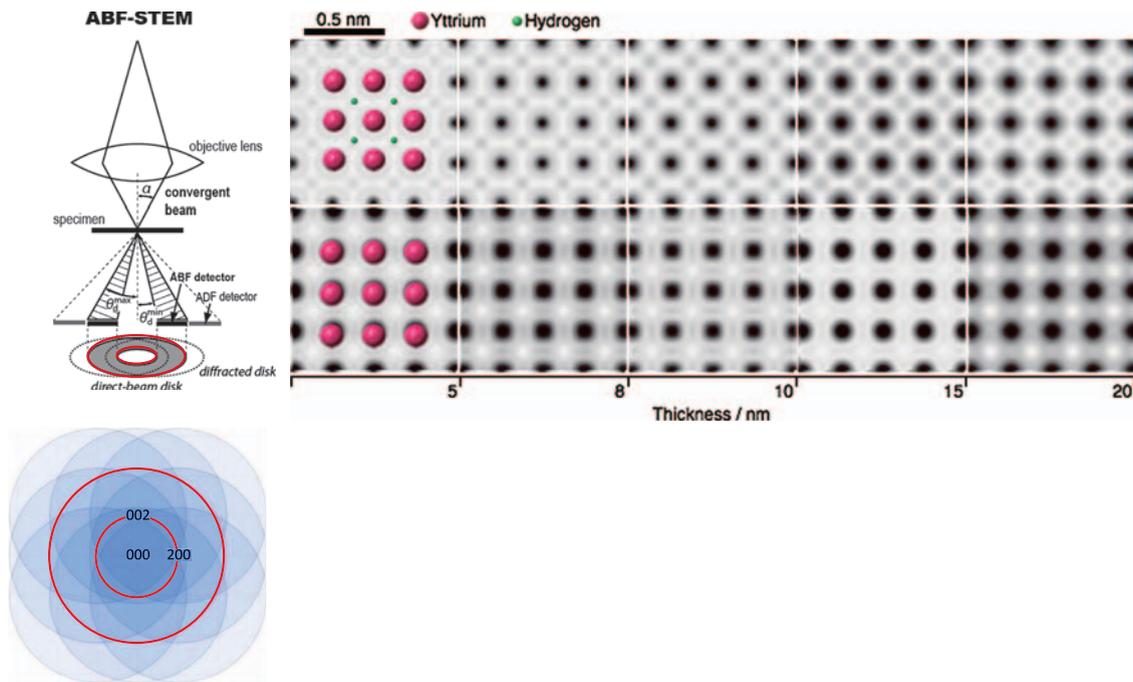


図7 (左) YH<sub>2</sub> 結晶観察時の ABF 検出器上の回折ディスク重なりの様子の模式図。(右) マルチスライス法による ABF-STEM シミュレーション像。上段が YH<sub>2</sub> 結晶, 下段が H を全て取り除いた仮想結晶に関する計算結果である (主なパラメータ: デフォーカス値 ~ 0 (nm), C<sub>s</sub> ~ 0 (mm), C<sub>s</sub> ~ 1.5 (mm))。

≤ 22 mrad に設定した STEM 観察により, 水素原子コラム位置が有意な黒点として結像された (図 6 右). なお, この水素位置の強度は, HAADF 結像はもちろんのこと, 中央のマスクを取り除いた大角度明視野結像においても生じないことが実験的に確認されている<sup>7)</sup>. すなわち, 明視野ディスクに環状検出器を挿入する ABF 結像においてのみ, 水素観察が可能となるのである. 水素位置の ABF 強度は, 図 7 の上段に示すように, マルチスライス法によるシミュレーションにて良く再現される. ABF 検出器上では, 多数の高次反射ディスクまでが重なり合う多波干渉の状態にあるため (図 7 左下), 水素位置に虚像を生じる可能性がある. これを検証するため, 蛍石型 YH<sub>2</sub> 構造より H を取り除いた仮想結晶についても厚さを変えた条件でシミュレーションを行った. その結果の一部を図 7 の下段に示すが, いずれの場合においても水素位置に黒点は生じ得ないことが確認された. これらの事実より, 図 6 の ABF 像は水素原子を捉えた像であると結論することができる.

水素位置の ABF 強度をさらに詳しく調べるため, 実験とシミュレーションを比較した (図 8). 観察領域の試料厚さは, EELS の log-ratio 法によりおおよそ 8 nm 程度と見積もられ, この厚さに対応する計算強度とよい一致を示す. ただし, 水素位置の ABF 強度は, 図 8 (b) の thickness map から分かるように動力的散乱効果によるうねりを生じ, 10 nm 厚さ付近で極大をとり, 20 nm 厚さ付近では極小となる様子が明瞭に見て取れる. すなわち, 図 6 の ABF 像は水素原子散乱強度を正しく (線形に) 反映するものではなく, 動力的散乱効

果により強調されたコントラストとして水素位置を捉えている, というのがより正確な解釈となろう. 動力的効果の下での ABF 結像で特筆すべき点は, 通常の軸上照射での TEM 位相コントラスト像において頻繁に発生する原子位置の白黒コントラスト反転が起こりにくいことである (図 8 (b)). これは, ABF 法が強い軸上透過ビームを用いない結像であるため, と定性的には解釈できる. 原子位置におけるコントラストの一貫性 (非反転性) は原子直視性の観点から重要な性質となるが, この点を過大評価して ABF-STEM 法を ADF-

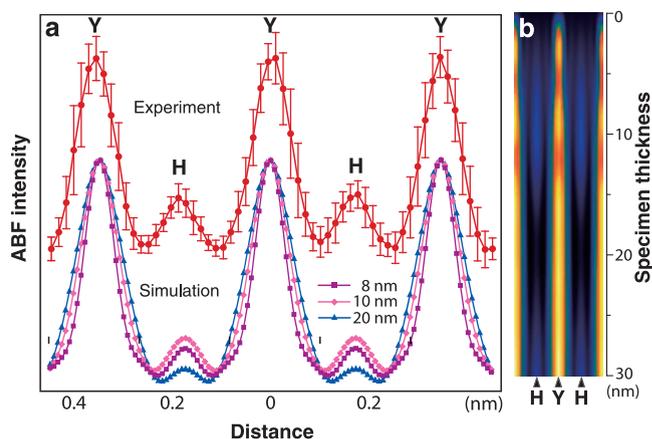


図 8 (a) Y 位置と H 位置の実験と計算の ABF 強度プロファイルの比較. (b) 厚さ 30 nm まで計算した Y 位置と H 位置の ABF 強度 thickness map. (a), (b) いずれにおいても, ABF 強度は反転して示してある.

STEM法と同様の「非干渉型結像」と称するのは、誤解を招きやすいとともに、おそらく正しい認識ではないと思われる。ADF法、特にHAADF法では検出器上の散乱強度が単純和で扱える非干渉近似が成立するが、ABF検出器上では多数の回折ディスクが重なりあうコヒーレント収束回折の条件にあり、ABF強度は検出器上の干渉パターンによって支配されているのである。実際、例えば同じ蛍石型構造を有するいくつかの水素化物についてABF像のシミュレーションを行うと、格子定数や元素の組み合わせの違いによってコントラストは顕著に変化するとともに、ある条件下では虚像の発生やコントラスト反転も起こり得ることが確認される<sup>19)</sup>。ABF像では概ね原子位置が黒となることは確かであるが、従来のTEM位相コントラスト法と同様、そのより正しい解釈にはシミュレーションとの対応が必要となる。

#### 4. まとめ

ABF-STEM法が軽元素結像に極めて高感度であることを、HCI-TEM法との相反性に基づいて解釈を試みた。本稿で示した位相伝達特性(PCTF)は、色消し条件や斜め入射効果を最大限に取り入れた計算結果であり、実際には装置の不安定性因子等により完全に実現されてはいない可能性がある点には注意いただきたい。また本稿における議論の中心は、ABF結像におけるレンズ伝達の役割であり、ABF-STEM法の総合的な理解のためには、試料内での電子ビーム伝播の議論<sup>4)</sup>も不可欠であることは言うまでも無い。未だ完全に理解がされたとは言えないABF-STEM結像であるが、それをHCI-TEM位相コントラスト結像と等価とみなす切り口から閃きを得る読者諸氏があれば、浅学の筆者の本稿が少しでも役だったことになろうかと思う。2.1節にて述べたとおり、ABF-STEMにおける位相コントラストはRoseによって詳細な議論がなされており、非常に参考となる。

Creweが開発した環状検出器によるSTEM法は、暗視野結像の枠組みを超えた明視野結像においても威力を発揮し、今や原理的には周期表全ての元素を直接観察できるまでの装置となった。STEMにおけるABF-ADF結像の併用は互いの弱点を補い合いながら、多元素からなる物質の局所原子構造を余すところなく浮かび上がらせる。高分解能STEM法は

極めて高い空間分解能での、試料中の各点におけるdiffractionに他ならず、ABF法は結像に用いる散乱域を巧妙に選択することで高感度イメージングを実現した。高空間分解能diffractionとしてのSTEM結像をさらに熟考することによって、その可能性はますます拡がることと思われる。

#### 謝 辞

本研究は、日本電子の奥西栄治氏、沢田英敬氏、近藤行人氏、細川史生氏との共同研究として行われた。ここに記し、心より謝意を表す。水素原子のABF結像に関して、大阪大学の高井義造先生には大変有益な議論を頂いた。ここに感謝申し上げる。

#### 文 献

- 1) Crewe, A.V., Wall, J. and Langmore, J.: *Science*, **168**, 1338 (1970)
- 2) Nellist, P. and Pennycook, S.J. (Eds): "Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis", Springer, New York (2011)
- 3) Okunishi, E. et al.: *Microsc. Microanal.*, **15** (Suppl 2), 164 (2009); *Micron*, **43**, 538 (2012)
- 4) Findlay, S.D. et al.: *Ultramicroscopy*, **110**, 903 (2010)
- 5) Oshima, Y. et al.: *J. Electron Microsc.*, **59**, 457 (2010)
- 6) Huang, R. et al.: *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 051913 (2011)
- 7) Ishikawa, R. et al.: *Nature Mater.*, **10**, 278 (2011)
- 8) Findlay, S.D. et al.: *Appl. Phys. Express*, **3**, 116603 (2010)
- 9) Cowley, J.M.: *Appl. Phys. Lett.*, **15**, 58 (1969)
- 10) Rose, H.: *Optik*, **39**, 416 (1974)
- 11) Hanssen, K.J. and Trepte, L.: *Optik*, **33**, 166 (1971)
- 12) Rose, H.: *Ultramicroscopy*, **2**, 251 (1977)
- 13) Dinges, C., Kohl, H. and Rose, H.: *Ultramicroscopy*, **55**, 91 (1994)
- 14) 例えば Mathews, W.W.: *Trans. Am. Microsc. Soc.*, **2**, 190 (1953)
- 15) Komoda, T.: *Jap. J. Appl. Phys.*, **5**, 603 (1966)
- 16) Jia, C.L. and Urban, K.: *Science*, **303**, 2001 (2004)
- 17) Meyer, J.C. et al.: *Nature*, **454**, 319 (2008)
- 18) Kisielowski, C. et al.: in *Frontiers of Characterization and Metrology for Nanoelectronics*: 2009, D.G. Seiler, A.C. Diebold, R. McDonald, C.M. Garner, D. Herr, R.P. Khosla, E.M. Secula (Eds.) American Institute of Physics Conference Proceedings, **1173**, pp.231-241 (2009)
- 19) Ishikawa, R. and Abe, E.: manuscript in preparation.