

## STEM 像の解釈 (I)

## Principles of High Resolution STEM Images (I)

山崎 貴司<sup>a</sup>, 渡辺 和人<sup>b</sup>

Takashi Yamazaki and Kazuto Watanabe

<sup>a</sup>東京理科大学理学部第一部物理学科<sup>b</sup>東京都立産業技術高等専門学校

**要旨** 高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF STEM) 像は電子線の干渉性や輝度, 収束性および装置の安定性の向上によって高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) 像と同等の空間分解能を得ている. 近年では, 球面収差補正装置の登場によって収束性が飛躍的に向上したため, 分解能は sub-ångstrom に至った. さらに, 局所領域の原子構造の決定だけでなく, 電子状態の同時測定までもが可能になっている. しかしながら, 定量的局所構造解析の手法として HAADF STEM 法を利用するには, 白い点を原子柱の位置として像を解釈するだけでは不十分である. そこで, これから STEM を使って研究される方を対象に, 数式による記述を極力避け, STEM 像を理解するために必要不可欠なポイントの説明を通して本稿を著すことにした. なお, 今回の解説 I では主に通常の STEM 像を中心に行う.

キーワード: 走査透過型電子顕微鏡, 高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡, 球面収差補正装置, 局所構造解析

## 1. はじめに

高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF STEM) 像は 1980 年後半になって初めて格子縞や格子像の撮影に成功した<sup>1~3)</sup>. その後, 電子線の干渉性や輝度, 収束性および装置の安定性の向上によって高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) 像と同等の空間分解能を得ている<sup>4)</sup>. 更に近年では, 球面収差補正装置の登場によって収束性は飛躍的に向上し sub-ångstrom の分解能になった<sup>5)</sup>. その結果, 局所領域の原子構造の決定だけでなく, 電子状態の同時測定までもが可能になった. しかしながら, 定量的局所構造解析の手法として HAADF STEM 法を利用するには, 白い点を原子柱の位置として像を解釈するだけでは不十分である. そこで, これから STEM を使って研究される方を対象に, 数式による記述を極力避け, STEM 像を理解するのに必要不可欠なポイントの説明を通して本稿を著すことにした. なお, 今回の解説 I では主に通常の STEM 像を中心に行い, 次回の解説 II では球面収差補正 STEM 像を中心に議論する.

## 2. STEM 像について

STEM 像の概略図を図 1 に示した. STEM 像は試料上部の対物レンズによって干渉性の高い収束電子線を形成し, 試

料上をスキャンコイルによって走査して得られる. この収束した電子線が試料内を伝播し, 散乱された電子を試料下部のそれぞれの検出器で検知する. 低指数入射の場合は fiber-optic 効果によって, 原子柱の位置で電子はより局在する<sup>6)</sup>. STEM 像は検出器の形状によって明視野走査透過型電子顕微鏡 (BF STEM) 像と ADF STEM 像に大別される. 後述する

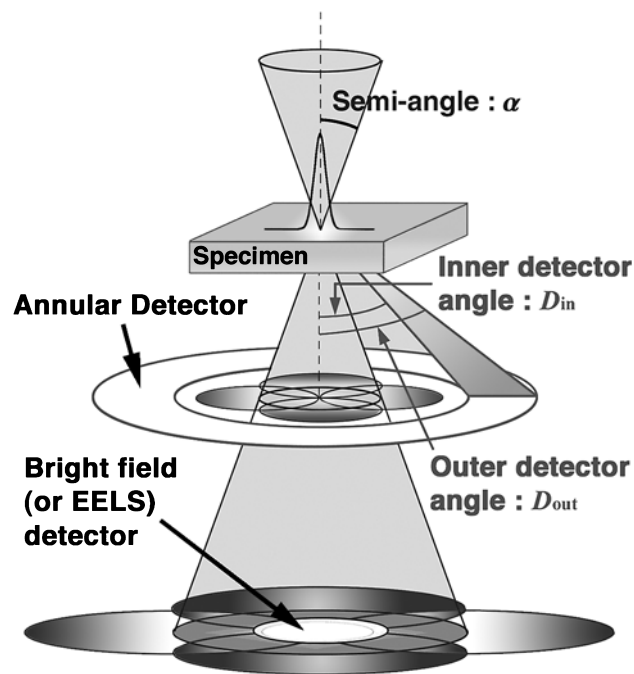


図 1 STEM 装置の概略図.

<sup>a</sup> 〒140-0011 東京都品川区東大井 1 丁目 10-40

TEL: 03-3471-6331 (代)

E-mail: watanabe@tokyo-tmct.ac.jp

2008 年 3 月 6 日受付

ように BF STEM 像の場合は検出器の大きさによって異なる像が形成されるが、ADF STEM 像の場合は内側の検出角度を大きくとれば、それぞれの原子柱の位置で熱散漫散乱 (TDS) された電子による非干渉像と見なせ、収束入射電子線の強度を示した probe 関数と object 関数による convolution 表示で表すことができる<sup>7)</sup>。一方、BF 検出器と同様の位置に置いた EELS 検出器で検知すれば STEM EELS、試料上部に設置した EDX 検出器で検知すれば STEM EDX となり、局所領域の構造決定と電子状態や組成の同時測定もできる。

### 3. HRTEM 像との相違について

図 2 はほぼ同じ領域で撮影された Si/SiO<sub>2</sub> 界面付近の HRTEM 像と内側の検出角度を十分広くとった検出器で撮影した HAADF STEM 像である。HRTEM 像のアモルファス SiO<sub>2</sub> 領域には明瞭な granular contrast が現れるが、HAADF STEM 像では一様な黒いコントラストとなる。また、HRTEM 像では界面付近で明瞭な Fresnel 効果が検出できるが、HAADF STEM 像には見られない。Granular contrast や Fresnel 効果は像の可干渉性によって生じることから、内側の検出角を適切に設定すれば HAADF STEM 像は非干渉像と見なせることを示している。Fresnel 効果は界面付近の構造解析を複雑にするため、HAADF STEM 像は界面の構造解析には非常に有効な手段である。

### 4. STEM 像を正しく解釈する

#### 4.1 収束電子線について

ポイント 1: 収束角と分解能の関係

試料上面の probe 関数は、収束ディスクを分割し、それぞれの分割された領域を斜め入射させた平面波として表すことによって得られる<sup>7,8)</sup>：

$$P(R, R_0) = \int A(K) D(K) \exp[-iW(K)] \exp[iK_1 \cdot (R - R_0) d K_1^2]. \quad (1)$$

ここで、 $R$  と  $R_0$  はそれぞれ試料上の座標ベクトルとプローブの入射位置、 $K_1$  は分割された各平面波の試料表面に平行な波数ベクトルの成分を示し、 $A(K)$  は対物レンズの絞り径

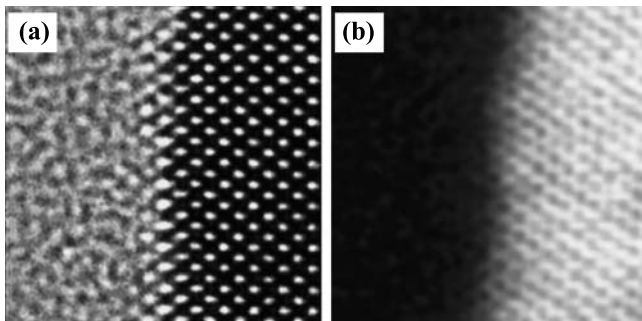


図 2 (a) Si/SiO<sub>2</sub> 界面での HRTEM 像と (b) ほぼ同領域から撮影された HAADF STEM 像。加速電圧は 200 kV、球面収差係数は 1.0 mm の装置で観察された。

を表す関数である。 $W(K)$  は対物レンズの位相関数を示し、

$$W(K) = \pi \lambda K_1^2 \left( \frac{C_s \lambda^2 K_1^2}{2} + \Delta f \right), \quad (2)$$

と表される。ここで、 $\lambda$  は電子線の波長、 $C_s$  は 3 次の球面収差係数である。 $\Delta f$  は 1 次の球面収差係数であるが、一般的に焦点外れ量として取り扱う。 $D(K)$  で表される包絡関数は色収差係数 ( $C_c$ )、加速電圧の変動 ( $\Delta E/E$ ) 及び電流変動 ( $\Delta I/I$ ) を使って示すと

$$D(K) = \exp \left\{ -\frac{\pi^2 \lambda^2 K_1^4 C_c}{2} \left[ \left( \frac{\Delta E}{E} \right)^2 + 4 \left( \frac{\Delta I}{I} \right)^2 \right] \right\}, \quad (3)$$

となる。図 3 (a) は加速電圧 200 kV、 $C_s = 1.0$  mm、半収束角が 10 mrad のとき、各焦点外れ量で計算された probe 関数を示している。Scherzer 条件は  $\Delta f_{opt} = -(\lambda C_s)^{1/2} = -50$  nm であり、最適な半収束角は  $\alpha_{opt} = (4\lambda/C_s)^{1/4} = 10$  mrad である<sup>8,9)</sup>。この最適な収束角においては probe 関数のピークが Scherzer 条件で最大となる。

ここで HAADF STEM 像の分解能について述べておく。先にも記述したように、HAADF STEM 像は非干渉像であり、probe 関数と object 関数の convolution によって表されるため、

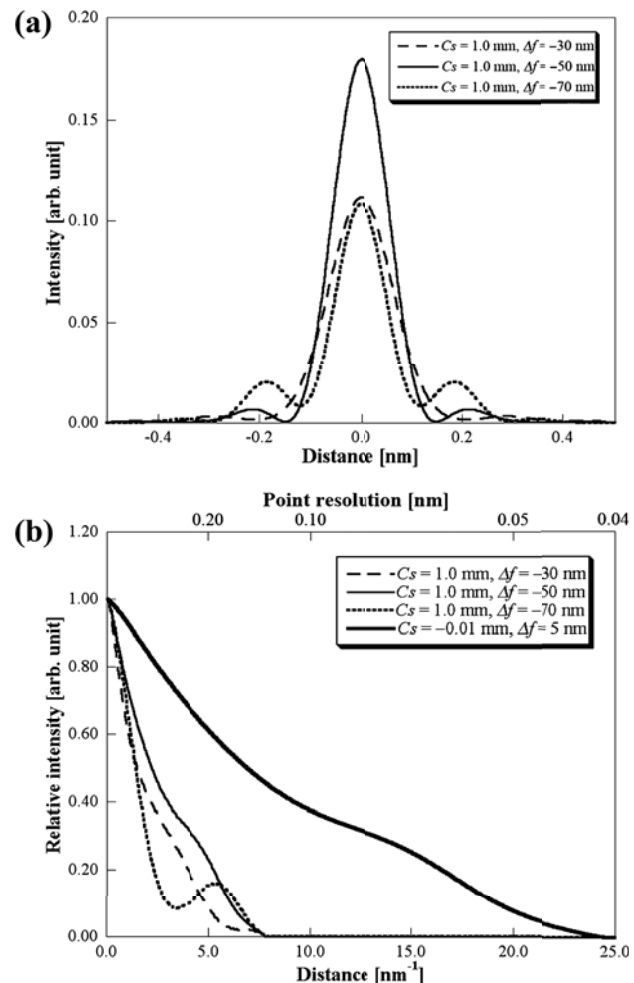


図 3 (a)  $C_s = 1.0$  mm における各焦点外れ量での probe 関数と (b) それぞれのレンズ伝達関数。

HAADF STEM 像の空間周波数は probe 関数と object 関数を Fourier 変換した関数同士の積として表される。Object 関数はレンズ条件に依存しない関数であるため、対物レンズによる分解能は probe 関数の Fourier 変換が支配する。この関数が非干渉像におけるレンズ伝達関数として定義されている<sup>10)</sup>。この伝達関数の有効的な範囲は式 (1) に示した絞り関数によって定義される。実際には絞りの直径によって制限される  $K_1$  成分迄空間周波数の値は許される。図 3 (b) に図 3 (a) と同じ条件で計算されたレンズ伝達関数を示した。どの条件においても  $1.25 \text{ \AA}$  以上の分解能は得られない。このことは球面収差補正を行っても同様で、球面収差補正を行うだけでは分解能は変化しない。

では、なぜ球面収差補正を行うと分解能が伸びるのか。これは先に示した最適収束角の式の分母に球面収差係数の依存項があるためである。球面収差補正を行うと収束角が広くなり、分解能が伸びる。加速電圧  $200 \text{ kV}$ ,  $C_s = -0.01 \text{ mm}$ , 半収束角  $31 \text{ mrad}$  の条件において、 $\Delta f_{\text{opt}}$  で計算されたレンズ伝達関数を図 3 (b) に太線で示した。分解能は  $0.4 \text{ \AA}$  迄伸びる。

#### 4.2 HAADF STEM 像について

ポイント 2：熱散漫散乱か弾性散乱か

図 4 は 1 個の Si 原子の弾性散乱強度と TDS の強度を示している。弾性散乱は散乱角度が大きくなると急激に減少するが、TDS は高角度で優勢になるので、Howie は円環状の検出器を用いれば非干渉像が得られることを提案した<sup>11)</sup>。これが、HAADF STEM 像である。例えば、環状検出器の設定角度を  $D=60 \sim 160 \text{ mrad}$  として散乱断面積を計算すると TDS による散乱断面積は弾性散乱のそれより 8 倍程度大きくなり、HAADF STEM 像は TDS で形成されると見なすことができる<sup>7,8,12,13)</sup>。

ポイント 3：偽構造が出る条件

HAADF STEM 像は、検出器の取込み角度を適切に設定すれば原子柱の位置は白いコントラストとなり、試料厚さと焦

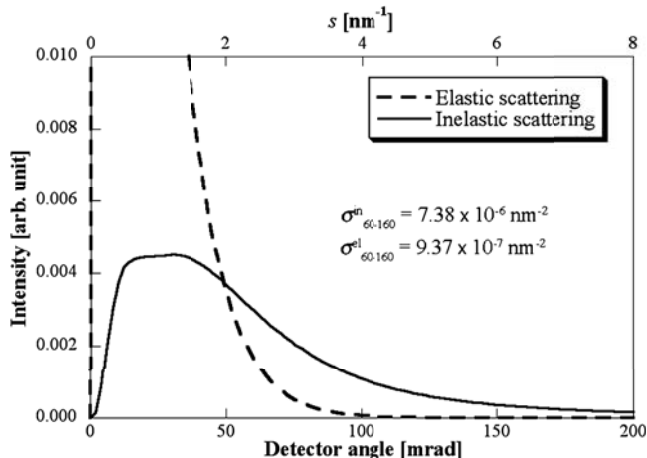


図 4 1 個の Si 原子の弾性散乱と非弾性散乱強度の検出角度依存性。

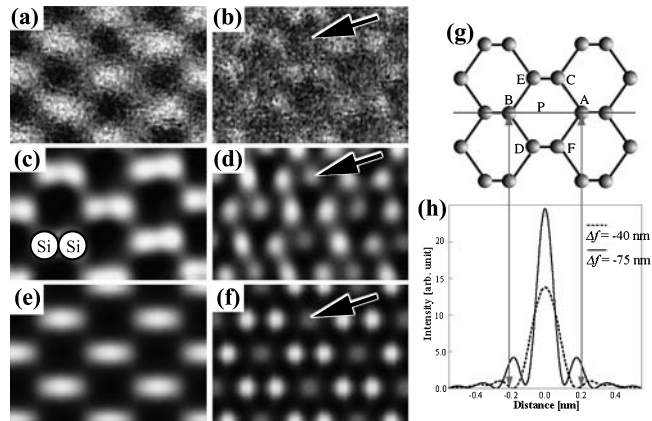


図 5 (a, b) 異なる二種類の焦点外れ量で撮影された Si(011) の HAADF STEM 像, (c, d) それらのノイズ除去像, (e, f)  $\Delta f = -40 \text{ nm}$  と  $-75 \text{ nm}$  で計算された計算像. 矢印は原子柱のない位置に生じる偽構造である. (g) Si(011) の原子投影図と (h) 各レンズ条件における probe 関数.

点外れ量に依存しないと信じられていた。しかしながら、条件によっては焦点外れ量の変化によって像が変化する場合があります<sup>14)</sup>。図 5 (a) と 5 (b) は加速電圧  $200 \text{ kV}$ ,  $C_s = 1.0 \text{ mm}$ ,  $D = 60 \sim 160 \text{ mrad}$ ,  $\alpha = 12 \text{ mrad}$  の条件で撮影された Si(011) の実験像である。HAADF STEM 像の実験像は HRTEM 像と比べて非常に SN 比が悪い。そのため図 5 (c) と 5 (d) にノイズ除去された像を示してある。HAADF STEM 像の画像処理の詳細に関しては本稿の後半で詳しく記述する。これらの実験像を再現する焦点外れ量で計算された像を図 5 (e) と 5 (f) に示した<sup>13,14)</sup>。図 5 (e) と 5 (f) はそれぞれ  $\Delta f = -40 \text{ nm}$  と  $\Delta f = -75 \text{ nm}$  で計算されている。 $\Delta f = -40 \text{ nm}$  では亜鈴構造は分離していないが、 $\Delta f = -75 \text{ nm}$  でははっきり分離している。さらに、原子柱が存在しない位置 (図 5 中の黒矢印参照) でも明瞭な白い点が生じている。Si(011) の原子投影図とそれぞれの焦点外れ量で計算された probe 関数が図 5 (g) と 5 (h) にそれぞれ示されている。図 5 (h) より、 $\Delta f = -75 \text{ nm}$  の probe 関数は大きな副極大を持ちプローブが黒矢印の場所 (点 P) に位置すると、隣接する原子柱 (点 A-F) が副極大と一致する。電子は原子柱に沿って伝播して TDS を起こすため、周辺の原子柱からの散乱が本来原子柱のない位置にあたかも原子柱が存在するかのように白い点として生じ、偽構造を示す。このような偽構造による解析の間違いを避けるためには、装置のレンズ係数を正確に理解しておくことが必要である\*1。レンズ係数の測定方法は参考文献にゆずるが<sup>15,16)</sup>、球面収差係数と焦点外れ量は実験像から測定することを推奨する。尚、球面収差補正された装置では副極大の効果は非常に小さく無視することができる。

ポイント 4：構造と濃度の同時測定

HAADF STEM 像は原子構造解析以外に、そのシミュレー

\*1 試料厚さによる偽像はほとんど生じないが、ごく稀に厚さによって強度が変化する場合があります。その詳細に関しては別に報告する。

ジョンによる解析からそれぞれの原子柱内の組成も決定でき、局所領域の構造・組成解析が同時にできる唯一の方法である。例として Si に低濃度の As をドーピングした解析結果を紹介する<sup>12)</sup>。図 6 (a) の実験像から得られる平均強度プロファイルと動力学計算との比較からこの領域には約 2 at.% の As が存在していることが分かる。亜鉛構造を構成する強度の不均一性を動力学計算と比較することによって、各原子柱に存在する As の数を見積もることができる。算出した As の数を HAADF STEM 像に重ねた結果を図 6 (b) に示す。原子分解能で不純物原子の存在を示した結果はこれ以降多数発表されている<sup>17,18)</sup>。しかしながら、不純物原子の存在を確認するだけならば実験像から直接議論することが可能であるが、不純物原子の濃度を決定するには動力学計算との比較が必要である。よく、「コントラストが原子番号の何乗に比例するのか」という質問を受けるが、Debye-Waller 因子や検出器の条件、試料の厚さなどに依存するので、特定の定数として示すことはできない。

#### ポイント 5：画像処理

電子線の干渉性や装置の安定性の向上にもかかわらず、汎用の HAADF STEM 像は HRTEM 像と比べると S/N 比は非常に悪い。これは、検出される散乱電子の信号が微弱なためである。この解決策として Fourier filtering 法<sup>19)</sup>、deconvolution 法<sup>20)</sup> および maximum entropy 法 (MEM)<sup>21)</sup> 等の画像処理方法が提案されている。Fourier filtering 法は処理が非常に簡単であるが、処理像に周期性が要求されるため、欠陥等を

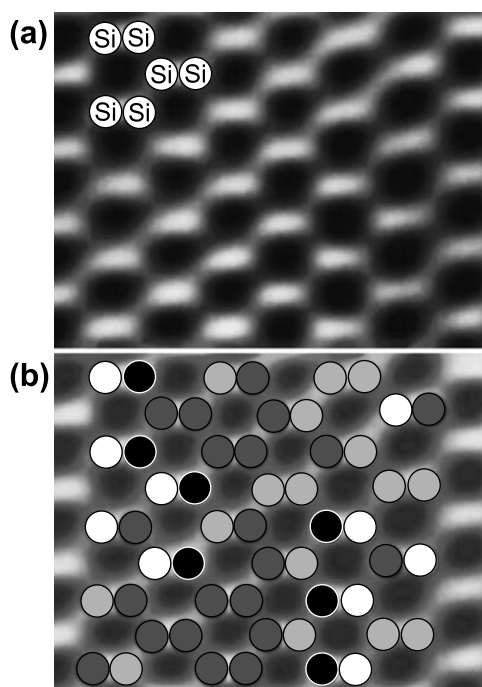


図 6 (a) Si 中に As をイオン打ち込みした領域の HAADF STEM 像と (b) 不純物 As の二次元分布。白丸は As が存在しない原子柱を表しており、黒丸に近づくにつれて As の数が増す。ただし、原子柱に存在する As の数は最大で 3 個であった。

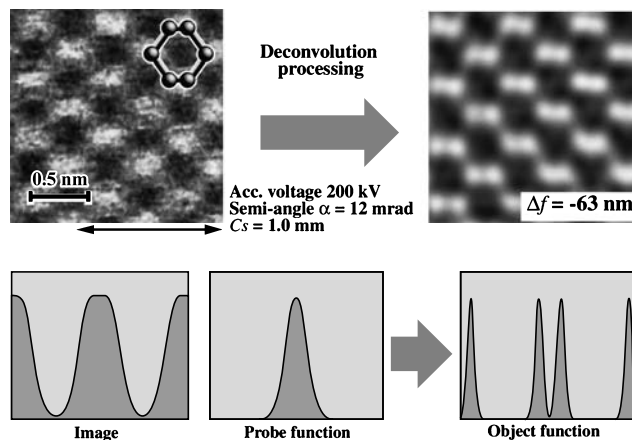


図 7 Si(011) の HAADF STEM 像と deconvolution 処理像 (上段) と処理の概略図 (下段)。

含んだ像に利用する場合はマスクサイズ等に注意が必要である。一方、deconvolution 法は HAADF STEM 像が convolution 表示で近似できることを基にした処理で、種々の対象に適用できるが、処理に用いられる probe 関数の決定方法が問題である。比較的有効な解決方法として、処理像の情報エントロピーを最大にするようにレンズ条件を求める方法がある。図 7 に Si(011) の HAADF STEM 像とその deconvolution 処理像を示した。入射プローブに含まれるレンズ収差の効果を取り除いたことにより、射影構造に対応した object 関数を取り出すことができ、分解能が上がる。さらに MEM は適切な束縛条件の下でエントロピーが最大になるような像を得る方法で、欠陥を含む対象にも容易に利用できる。

全ての画像処理について言えることであるが、処理による分解能の向上には細心の注意が必要である。実験像に含まれていない情報を推論することなく画像処理によって引き出すことはできない。ポイント 1 で示したように、HAADF STEM 像の分解能は入射プローブの半収束角によって決定されるので、画像処理によって引き出される分解能もこの範囲を超えないことに注意すべきである。

本稿で記したポイントは球面収差補正 STEM 像では考慮しなくて良いものもあるが、1.0 mm 程度の球面収差を有する汎用装置を使用する場合には像の解釈に不可欠な内容である。

終わりに、共同研究者の方々、特に株式会社富士通研究所の小高康稔氏、東京理科大学の中西伸登博士 (現：株式会社ルネサステクノロジ) と倉持幸治氏に深甚な感謝を捧げる。

#### 文 献

- 1) Pennycook, S.J. and Boatner, L.A.: *Nature*, **336**, 565–567 (1988)
- 2) Shin, D.H., Kirkland, E.J. and Silcox, J.: *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2456–2458 (1989)
- 3) Pennycook, S.J. and Jesson, D.E.: *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 938–941 (1990)

- 4) Pennycook, S.J. and Nellist, P.D.: Impact of Electron and Scanning Probe Microscopy on Material Research, Kluwer Academic Publishers, 1999
- 5) Haider, M., Uhlemann, S., Schwan, E., Rose, H., Kabius, B. and Urban, K.: *Nature*, **392**, 768–769 (1998)
- 6) Fertig, J. and Rose, H.: *Optik*, **59**, 407 (1981)
- 7) Pennycook, S.J. and Jesson, D.E.: *Ultramicroscopy*, **37**, 14–38 (1991)
- 8) Watanabe, K., Nakanishi, N., Yamazaki, T., Kawasaki, M., Hashimoto, I. and Shiojiri, M.: *phys. stat. sol. (b)*, **235**, 179–188 (2003)
- 9) Scherzer, O.: *Z. Phys.*, **101**, 593 (1936)
- 10) Nellist, P.D. and Pennycook, S.J.: *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4156–4159 (1998)
- 11) Howie, A.: *J. Microscopy*, **117**, 11 (1979)
- 12) Yamazaki, T., Watanabe, K., Kikuchi, Y., Kawasaki, M., Hashimoto, I. and Shiojiri, M.: *Phys. Rev. B*, **61**, 13833–13839 (2000)
- 13) Watanabe, K., Yamazaki, T., Hashimoto, I. and Shiojiri, M.: *Phys. Rev. B*, **64**, 115432 (2001)
- 14) Watanabe, K., Yamazaki, T., Kikuchi, Y., Kotaka, Y., Kawasaki, M., Hashimoto, I. and Shiojiri, M.: *Phys. Rev. B*, **63**, 085316 (2001)
- 15) Yamazaki, T., Watanabe, K., Kotaka, Y. and Kikuchi, Y.: *Ultramicroscopy*, **106**, 153–163 (2006)
- 16) Kuramochi, K., Yamazaki, T., Kotaka, Y., Kikuchi, Y., Hashimoto, I. and Watanabe, K.: *Ultramicroscopy*, **108**, 339–345 (2008)
- 17) Kawasaki, M., Yamazaki, T., Sato, S., Watanabe, K. and Shiojiri, M.: *Phil. Mag. A*, **81**, 245–260 (2001)
- 18) Voyles, P.M., Muller, D.A., Grazul, J.L., Citrin, P.H. and Gossman, H.-J.L.: *Nature*, **416**, 826–829 (2002)
- 19) Williams, D.B. and Carter, C.B.: Transmission electron microscopy, Plenum, New York, 1996
- 20) Watanabe, K., Kotaka, Y., Nakanishi, N., Yamazaki, T., Hashimoto, I. and Shiojiri, M.: *Ultramicroscopy*, **92**, 191–199 (2002)
- 21) Nakanishi, N., Kotaka, Y. and Yamazaki, T.: *Ultramicroscopy*, **106**, 233–239 (2006)