

# 収差補正 STEM-EDS による 原子分解能マッピング Atomic Resolution EDS Mapping by Cs-Corrected STEM-EDS

奥西 栄治, 大西 市朗  
Eiji Okunishi and Ichiro Onishi

日本電子株式会社EM事業ユニットアプリケーション部

**要旨** 収差補正 STEM の登場により EELS と組み合わせた原子分解能マッピングによる原子コラム分析が多く報告されている。一方 EDS においてはその検出立体角の低さから原子コラムマッピングは困難な場合が多い。最近この検出立体角を向上させた 100 mm<sup>2</sup>SDD が新しい検出器として開発された。本研究では 100 mm<sup>2</sup>SDD を用い、SrTiO<sub>3</sub>, RB3021 といった酸化物材料から原子コラムマップを取得したので報告する。

**キーワード**：エネルギー分散型 X 線分光, 収差補正 STEM, 大立体角, 原子分解能, シリコンドリフト検出器

## 1. はじめに

ナノレベルに微細化する様々な材料やデバイスの結晶構造, 組成などの情報を得る手段として透過型電子顕微鏡 (TEM) が広く用いられている。これは TEM が非常に高い分解能と分析性能を有しているからである。さらに球面収差補正技術 (Cs コレクター) の開発と改良, 実用化が TEM の更なる高分解能化と分析性能の向上に大きく寄与した。現在では 200 kV の装置においてピコメートルオーダーの分解能を有している。Cs コレクターは得られる像の分解能を向上させるだけでなく EELS や EDS による分析性能も向上させる。特に試料上に微小電子プローブを照射し走査することにより像を得る走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 法が微小領域の観察, 分析に非常に威力を発揮している。これは Cs コレクターにより微小で明るい電子プローブが得られるからである。そのため分析時の空間分解能や S/N の向上, 測定時間の短縮などにより原子レベルでの分析への期待が高まり多くのグループから原子オーダーの元素分析が報告されている<sup>1-3)</sup>。それらの報告の多くは EELS を用いた原子コラムマップと呼ばれる原子のコラム位置を 2 次元の元素分布像として

とらえたものである<sup>4-7)</sup>。一方 EDS においてはこのような原子分解能分析の例は決して多くはない。その原因の一つは検出効率の低さによるものであろう。図 1 に示すように, EELS 検出器は試料下部に装着され高い検出効率を持つ。EDS は試料側面に取り付けられ, 発生する特性 X 線のごくわずかししか検出できない。このため十分な信号が得にくく原子オーダーの分析は困難である。しかし最近 EDS に対する様々な改良・開発が行われ原子分解能での EDS 分析が容易となった。本稿では新しく開発された新型 EDS 検出器を用いた原子コラム分析を紹介する。

## 2. シリコンドリフト型 EDS 検出器の登場と立体角の向上

EDS における原子分解能分析はその検出効率の低さから困難な場合が多い。これを改善するには X 線の検出効率そのものを向上させる必要がある。この数年の間に EDS 検出器としてシリコンドリフト型検出器 (SDD) が開発された<sup>8,9)</sup>。SDD は従来の Si-Li 型の検出器と比較して, 液体窒素冷却が不要, 高エネルギー分解能, 高効率 X 線収集可能, 検出素子形状の自由度が高い, といった大きな特徴を持つ。

検出効率を向上させるためには, 検出素子の大口径化, 試料-検出素子間の距離の短縮が望まれる。しかしこれは容易ではない。なぜなら, 顕微鏡の持つポールピース周りは非常に狭く, 特に検出素子を大口径化すると, 今度は素子を試料に近づけることができず, 逆に検出効率が下がってしまう。しかし SDD を用いることにより検出素子を顕微鏡本体にあわせて最適な形状に作製することができ, 大口径を維持したままポールピースと干渉することなく検出器を試料に近づけることが可能となった。本稿で用いる SDD は素子サイズ 100 mm<sup>2</sup>, 検出立体角 0.8 sr (超高分解能ポールピース用) となっている。これは 50 mm<sup>2</sup>Si-Li 検出器の立体角 0.22 sr と比較して約 4 倍の立体角が得られることになる。

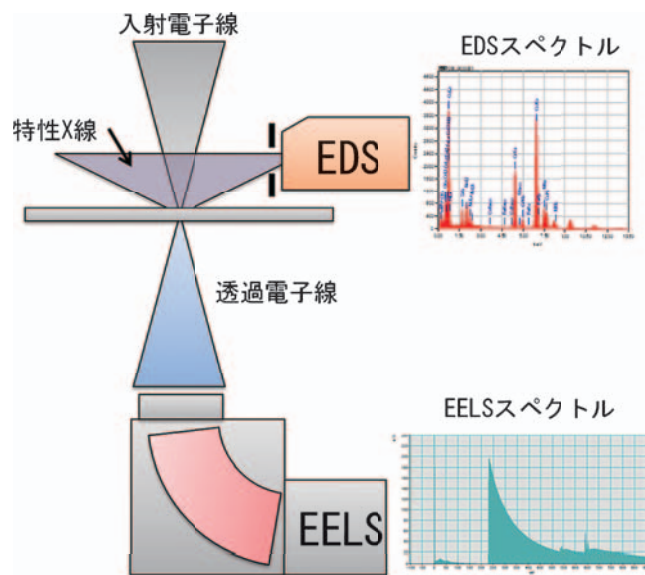


図 1 EDS 検出器と EELS 検出器の顕微鏡内での配置図

<sup>1</sup> 〒 196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2  
E-mail: okunishi@jeol.co.jp  
2012 年 5 月 21 日受付

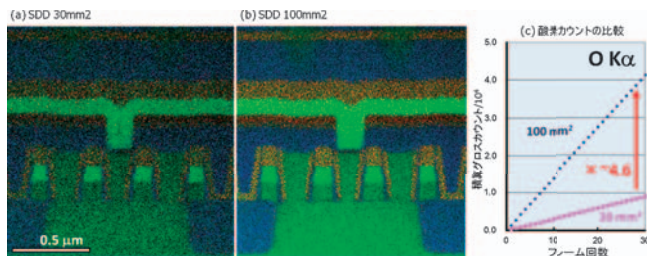


図2 30 mm<sup>2</sup>SDD と 100 mm<sup>2</sup>SDD による EDS マップの比較  
(a) 30 mm<sup>2</sup>SDD によるマップ像, (b) 100 mm<sup>2</sup>SDD によるマップ像, (c) 酸化膜からのスペクトル強度の積算回数に対する比較。

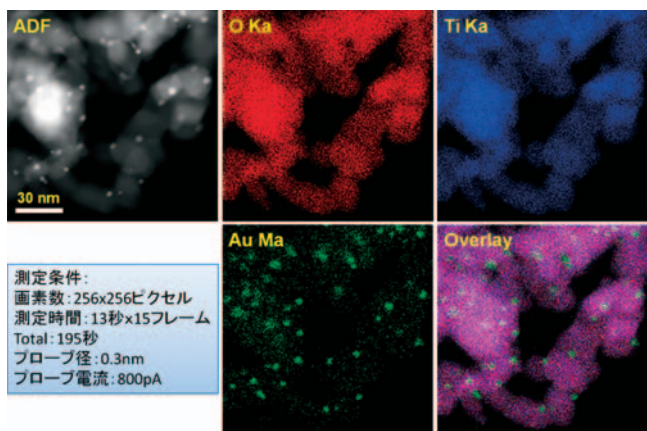


図3 TiO<sub>2</sub> に担持された Au 触媒粒子の EDS マップ像

次に立体角向上の効果を 30 mm<sup>2</sup>SDD と 100 mm<sup>2</sup>SDD を用い検証した。図 2 (a, b) に測定時間 1 分で測定した EDS マップを示す。また試料中の酸化膜部分から得られた酸素のカウント数をマッピングに用いた積算フレーム毎に抽出しプロットした結果を図 2 (c) に示す。この結果より、100 mm<sup>2</sup>SDD で得られたマップの測定カウントは、同一時間の測定において、30 mm<sup>2</sup>SDD に対して数倍になっているのがわかる。その結果短時間測定にもかかわらず、S/N のよい元素分布像が得られている。また図 2 (c) からは 30 mm<sup>2</sup>SDD と比較して、約 4.6 倍程度の検出ができることがわかる。

次に図 3 に 100 mm<sup>2</sup>SDD を用いて取得した TiO<sub>2</sub> に担持された Au 触媒粒子の元素分布像を示す。粒子径が約 2 から 5 nm と小さいにもかかわらず、わずかに数分で Au 粒子の分布が明瞭に測定されている。

このように検出素子の大型化と距離の最適化による立体角の向上は、その検出効率向上に非常に大きな効果をもたらすことがわかる。

### 3. 100 mm<sup>2</sup>SDD 検出器を用いた原子分解能マッピング

次に収差補正 STEM と組み合わせられた 100 mm<sup>2</sup>SDD を用いて、原子分解能マッピングを行った結果を報告する。試料には SrTiO<sub>3</sub> と BR3021 と呼ばれる Pb, La, Fe, Mn, O からなる酸化物を用いた。装置には日本電子製 JEM-ARM200F (STEM Cs Corrector) と 100 mm<sup>2</sup>SDD : (DrySD100GV) を用

いた。全ての測定は、加速電圧 200 kV、プローブ径 0.13 nm、プローブ電流 130 pA で行い、EDS マップを取得した。

SrTiO<sub>3</sub> を 100 方向から観察し、EDS マッピングした結果を図 4 に示す。マッピングは、上記の照射条件を用いて、画素数 128 × 128 ピクセル、一点あたり測定時間 0.2 msec にて測定し、175 フレーム積算した。

ここで RAW データを上段に平均化フィルターを用いたマップ像を下段に示した。これを見ると Sr, Ti の原子位置が明瞭に分布像として得られ、図中に挿入した結晶構造モデルと一致している。さらに平均化フィルターによる処理を行った酸素の分布像をみると分布が格子状に現れているのがわかる。SrTiO<sub>3</sub> を 100 方向から観察すると、Sr, Ti+O, O の 3 つの原子コラムが観察できる。O は Sr と Ti と比べると、単独に O コラムとして存在する他に Ti と同位置にも存在する。このため O コラム同士の間隔は、Sr や Ti と比べて狭くなるのがわかる。このため今回の測定条件では O コラムは個々に分離せず、O のマップ像が格子状に現れたと考えられる。またそれぞれの原子コラムから再構成した EDS スペクトルを図 4 (c) に示した。各原子コラムから抽出したスペクトルには Sr, Ti, O の構成元素全てのシグナルが現れている。しかし、それぞれのスペクトルを比較してみると、各元素の X 線強度が異なっている。Sr コラムからのスペクトルでは Sr が、Ti+O コラムからは Ti と O が、O コラムからは O が高い強度を示し、原子コラムを構成する元素とよい対応を示している。各原子コラムからの X 線強度が単独元素の強度にならないのは、試料内における電子の散乱や、電子線の広がりによるものであると推測される。

図 5 に RB3021 から取得した原子分解能マップと HAADF-STEM 像を示す。測定条件は画素数 128 × 128 ピクセル、一点あたり測定時間 0.1 msec にて測定し、500 回のフレーム積算を行った。HAADF-STEM 像から、いくつかの元素が周期的に配列していることがわかる。特に Pb, La は重元素なので HAADF 像において強い強度を示す部分に存在すると考えられる。しかし Fe や Mn に関してはこの像からだけでは判断できない。EDS マップをみると、それぞれの元素が異なる分布をしている。ここで Pb と La は 2 個のペアを作り交互に配列している様子がわかる。この位置は HAADF 像に現れる強い強度の位置に対応している。Fe と Mn は測定領域に一様に分布しているように見える。しかし注意深くその強度をみると、それぞれの元素が異なる部分に分布を持つのがわかる。O は試料中に一様に分布しているが、Pb の原子位置における強度が相対的に低くなっている。

次に Pb と La, Fe と Mn の分布像に Radial Difference Filter<sup>10,11)</sup> によるフィルタリング処理を行いそれぞれ赤、緑の強度表示に処理し、重ね合わせたものを図 6 に示す。これを見ると Pb+La の原子コラムの配列に対して Fe+Mn の原子コラムの配列はそれぞれが矢印で示す方向に半周期シフトした配列になっていることがわかる。つまり Pb と La の原子コラム間に Fe と Mn が配置していることがわかる。また

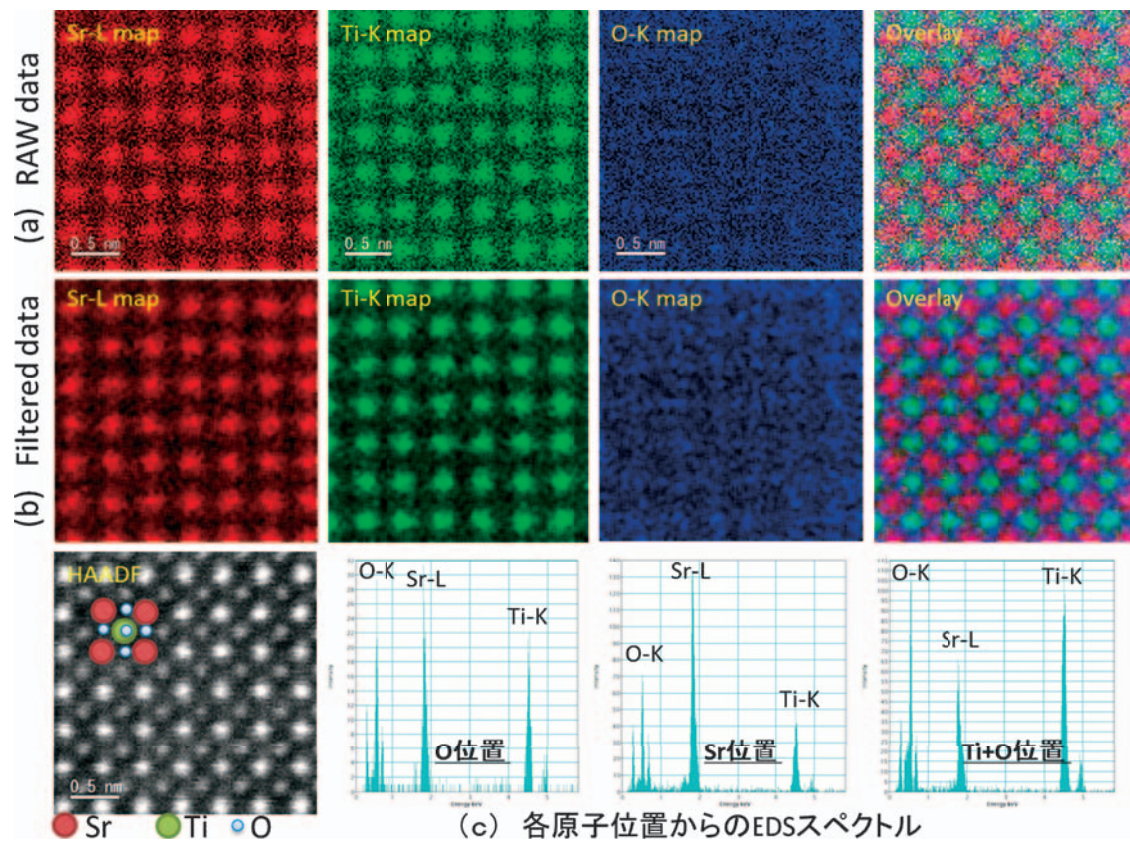


図4 SrTiO<sub>3</sub>の原子コラム EDS マップ像

(a) RAW データによるマップ像, (b) 平均化フィルターにより処理されたマップ像, (c) 各原子コラムから抽出した EDS スペクトル.

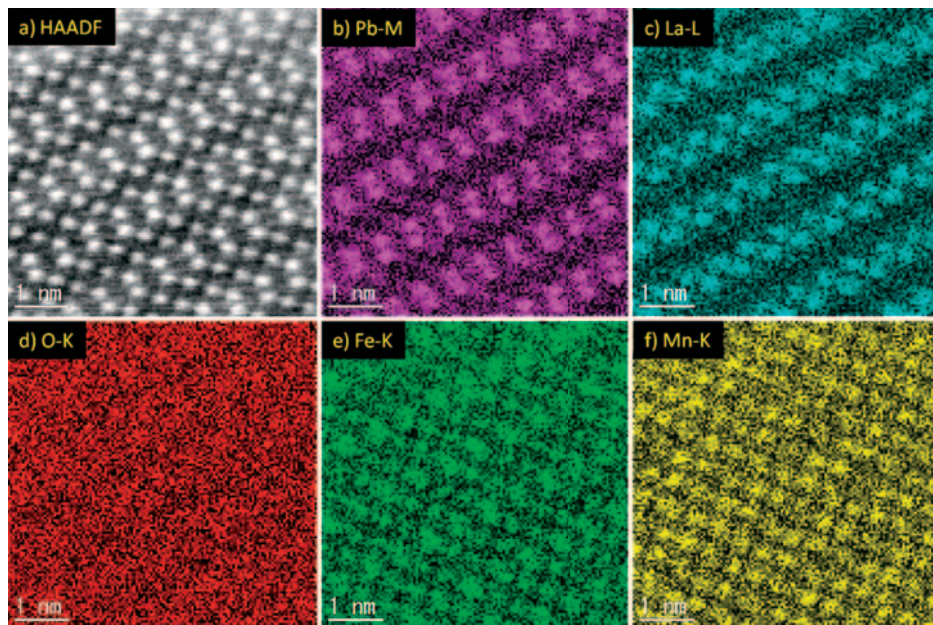


図5 RB3021 から得られた原子コラム EDS マップ像

(a) HAADF 像. (b ~ f) 元素マップ像.

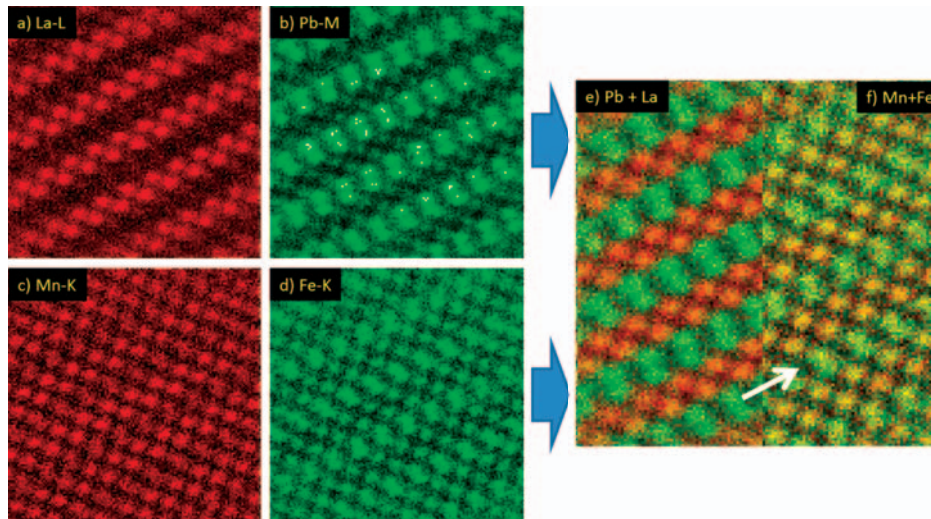


図6 RB3021における各元素位置の検証

(a), (b) La, Pbの元素分布を赤, 緑の2色で表示. (c), (d) Fe, Mnの元素分布を赤, 緑の2色で表示. (e), (f) それぞれのマップを視野領域中に重ね合わせた.

FeとMnは単独に各原子コラムに存在するのではなく、主としてそれぞれの元素が存在する原子コラムがあるものの、基本的には両元素が混在しているのがわかる。

#### 4. まとめ

これまでの多くの研究報告では原子分解能での分析はEELSによるものがそのほとんどを占めていた。しかし本稿で紹介した新しい100 mm<sup>2</sup>SDDを用い収差補正STEMと組み合わせることによりEDSにおいても原子分解能分析が可能であることを示した。特にEDSでは重元素の検出が容易に行えることや、試料厚み、コンタミネーションといったEELSでは測定時に厳しい条件を要求する項目において有利である。つまりEELSでは測定困難な場合でもEDSを用いて原子レベルでの元素情報が得られると考えられる。またEELSと組み合わせることにより、お互いの手法的に不利な点を補うことができ、試料中の元素に関する情報がより詳細に得られると考えられる。本報告ではEDSマッピングに関して述べたが、最近の報告では単原子からのX線をとらえた報告もされており<sup>12,13)</sup>。EDSが原子オーダーの分析において威力を発揮して行くに違いない。

#### 5. 謝辞

本研究に用いた100 mm<sup>2</sup>SDDは九州大学超高压電子顕微鏡室と共同開発されたものである。共同開発研究者の松村晶教授、藤昇一博士、日本電子(株)周辺機器事業部、青田直樹氏、宮武耕志氏、中西正紀氏、宮澤聡氏に感謝いたします。またUniversity of Caen, Oleg Lebedev博士にはRB3021による測定データを提供していただいた。この場を借りて感謝いたします。

#### 文 献

- 1) Lupini, A.R. and Pennycook, S.J.: *Ultramicroscopy*, **96**, 313 (2003)
- 2) Allen, L.J. *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 105503 (2003)
- 3) Valera, M., Findlay, S.D., Lupini, A.R., Chrosten, H.M., Borisevich, A.Y., Dellby, N., Krivanek, O.L., Nellist, P.D., Oxley, M.P. and Allen, L.J.: *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 095502 (2004)
- 4) Okunishi, E., Sawada, H., Kondo, Y. and Kersker, M.: *Microsc. Microanal.*, **12**(Supp.2), 1150–1151 (2006)
- 5) Bosman, M., Keast, V.J., Garcia-munoz, J.L., D'Alfonso, A.J., Findlay, S.D. and Allen, L.J.: *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 086102 (2007)
- 6) Kimoto, K., Asaka, T., Nagai, T., Saito, M., Matsui, Y. and Ishizuka, K.: *Nature*, **450**, 702–704 (2007)
- 7) Muller, D.A., Fitting Kourkoutis, L., Murfitt, M., Song, J.H., Hwang, H.Y., Silcox, J., Dellby, N. and Krivanek, O.L.: *Science*, **319**, 1073–1076 (2008)
- 8) Ohnishi, I., Okunishi, E., Yamazaki, K., Aota, N., Miyatake, K., Nakanishi, M., Ohkura, Y., Kondo, Y., Yasunaga, K., Toh, S. and Matsumura, S.: 10th Asia-Pacific Microscopy Conference, 2012.02.08.
- 9) Matsumura, S., Ohnishi, I., Okunishi, E., Yamazaki, K., Aota, N., Miyatake, K., Nakanishi, M., Ohkura, Y., Kondo, Y., Yasunaga, K. and Toh, S.: 13th Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science (FEMMS2011), 2011.09.20.
- 10) Kilaas, R.: *J. Microscopy*, **190**, 45–51 (1997)
- 11) HREM-Filters Pro/Lite User's Guide, HREM research inc.
- 12) Suenaga, K., Okazaki, K., Okunishi, E. and Matsumura, S.: *Nature Photonics* 2012, (now publishing)
- 13) Lovejoy, T.C., Ramasse, Q.M., Falke, M., Kaepfel, A., Terborg, R., Zan, R., Dellby, N. and Krivanek, O.L.: *Appl Physic Lett*, **100**, 154101 (2012)