

# 環状暗視野 STEM 像の定量計測と 定量解析による結晶構造解析の試み Quantitative Measurement and Analysis of Annular Dark-Field STEM Image for Crystal Structure Analysis

山下 俊介<sup>a, b</sup>, 石塚 和夫<sup>b, c</sup>, 木本 浩司<sup>a, b\*</sup>  
Shunsuke Yamashita, Kazuo Ishizuka and Koji Kimoto

<sup>a</sup>九州大学

<sup>b</sup>物質・材料研究機構

<sup>c</sup>HREM Research Inc.

**要 旨** 環状暗視野 (ADF) 像を用いて結晶構造解析を行うため、ADF 像を定量的に計測・解析する技術開発を進めている。本稿では、ADF 像計測システムの応答特性を評価して定量計測を可能にした結果と、シミュレーションとの定量比較をした結果を紹介する。定量化した ADF 像はシミュレーションとよい一致を示した。例えばグラフェンの層数が直接計測できるほか、高分解能像からは実効光源分布や電子銃の輝度などが決定できる。

キーワード：走査透過電子顕微鏡、環状暗視野、定量解析、マルチスライスシミュレーション、グラフェン

## 1. はじめに

走査透過電子顕微鏡法 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) における環状暗視野 (Annular Dark-Field: ADF) 像は、極微小領域の結晶構造観察手法として広く用いられている。ADF 像の強度は、原子番号  $Z$  に依存 ( $\propto Z^{1.5\sim 2}$ ) するので元素識別能に優れており、その一方対物レンズの焦点などの撮影条件にはあまり依存しないので構造直視性が良い。ADF 像は非干渉性結像 (incoherent imaging) 近似が成り立つとされ、像強度は原子配列とプローブ形状のコンボリューションでよく再現される。

我々は、STEM を使って局所領域の結晶構造解析を行いたい<sup>1)</sup> という観点から研究を進めてきた。実験結果とシミュレーションが定量的に比較できるようになれば、結晶構造モデルの妥当性が残差から評価できるようになり、収束電子回折や X 線回折のような結晶構造解析ができるであろう。本

稿では、組成も膜厚も既知のグラフェンを使って、ADF 像の計測と解析を定量的に行った結果を報告する。また、定量的に解析することで明らかとなった現状の計測手法上の問題点についても指摘したい。

## 2. 定量 ADF 像の定義と従来の研究

「定量的 (quantitative)」という表現は論文等に散見されるが、意味するところはかなり幅が広い。他方、定量的な ADF 像は、「入射電子強度に対する ADF 検出器への散乱強度の割合」として一義的に定められる。これを本稿では定量コントラスト  $Q_{ADF}$  と呼ぶ。定量的な ADF 像解析は Stemmer ら<sup>2)</sup> によりはじめられ、そのほかにもいくつかの報告<sup>3~5)</sup> があるが、シミュレーションでは早い時期から入射電子強度に対する散乱強度の割合として表現されていた。

ADF 像を「定量計測」するためには、入射プローブ電流  $I_0$  と ADF 検出器に到達した電流  $I_{ADF}$  をそれぞれ計測し、定量コントラスト  $Q_{ADF} (= I_{ADF}/I_0)$  を求めれば良い。一方 ADF 像を「定量解析」するためには、シミュレーションに必要なパラメーターや条件を精査する必要がある。以下定量計測と定量解析に分け、我々の研究結果を紹介する。

## 3. ADF 像計測システムと定量計測方法

一般的な ADF 像計測システムの模式図を図 1 に示す。ADF 検出器に到達した ADF 検出電流  $I_{ADF}$  は、シンチレーターで光に換えられた後、光電子増倍管 (photo multiplier tube: PMT) を用いて増幅される。増幅された信号は、アナログ/デジタル (A/D) 変換器を介して、最終的に ADF 像強度  $S_{ADF}$  として PC に記録される。ADF 像を定量化するためには、プローブ電流  $I_0$  を計測するとともに、ADF 像強度  $S_{ADF}$  を ADF 検出電流  $I_{ADF}$  に換算し (図 1 中矢印 A)、 $I_{ADF}$  と  $I_0$  との比から定量コントラスト  $Q_{ADF}$  に変換する必要がある (図 1 中矢印 B)。ADF 検出電流  $I_{ADF}$  を求める上で問題となるのが、ADF 検出器や A/D 変換器の応答特性である。ADF 検出電流  $I_{ADF}$  に対して ADF 像強度  $S_{ADF}$  が線形に応答しているか、あるいは ADF 検出電流  $I_{ADF}$  が 0 の場合に ADF 像強度  $S_{ADF}$  が 0 になっているかは、ADF 像計測システムとその設定条件に依存する。例えば STEM 装置の設定でコントラストを高くすると、わずかな散乱強度の違いで明るさが大きく変わるが、これは PMT にかかる電圧を高くし増幅率を上げている場合が多い。PMT の応答は、全ての入力範囲に対しては線形応答しないことが知られており、例えば入力強度が強すぎると出力強度は飽和する。また多くの ADF 像計測システムでは、A/D 変換器への入力値に一定値をオフセット値として加減算している。STEM 装置の設定では、そのオフセット値をブライトネスとしている場合が多い。以上のように ADF 像強度  $S_{ADF}$  を ADF 検出電流  $I_{ADF}$  に変換する換算関数  $F_{ADF}$  は単純な線形ではなく、またその関数はコントラストなどの STEM 装置の設定にも依存する。

我々はプローブを ADF 検出器に直接照射し、感度に相当

<sup>b</sup> 〒305-0044 つくば市並木 1-1

TEL: 029-860-4402; FAX: 029-860-4700

\* E-mail: kimoto.koji@nims.go.jp

2016 年 8 月 8 日受付, 2016 年 11 月 7 日受理

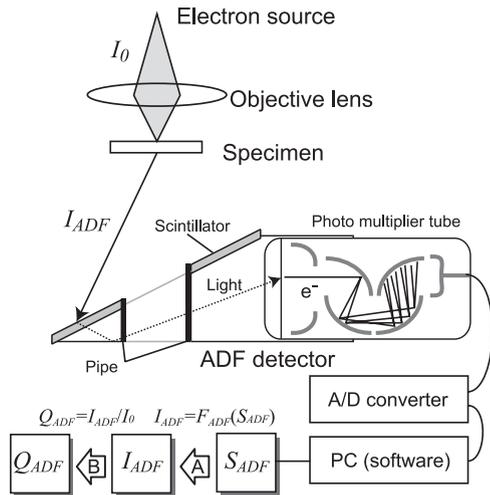


図1 ADF 像計測システムの模式図

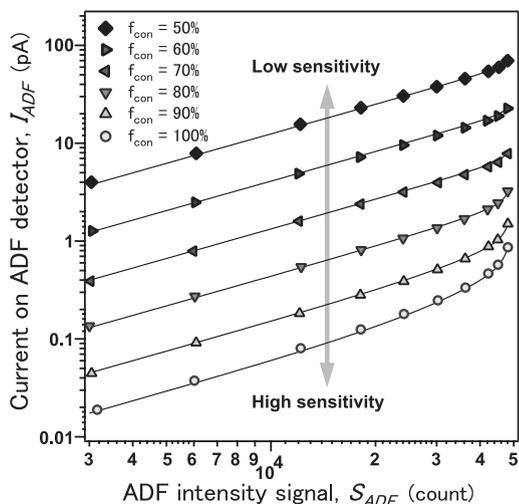


図2 ADF 像計測システムの応答特性

するコントラスト設定値を変えながら  $I_{ADF}$  と  $S_{ADF}$  との関係を実験的に求めた (図2)。 $I_{ADF}$  は 0.01 pA レベルまで設定するため、変換効率をあらかじめ校正した CCD カメラを用いて計測した。図2は横軸を ADF 像強度  $S_{ADF}$ 、縦軸を ADF 検出電流  $I_{ADF}$  として応答特性を計測したもので、 $S_{ADF}$  から  $I_{ADF}$  を求める換算関数  $F_{ADF}(S_{ADF})$  を示している。高感度条件で計測する場合、ADF 像強度  $S_{ADF}$  は ADF 検出電流  $I_{ADF}$  に比例していない。我々はコントラスト設定によって変化するパラメーターもフィッティングすることにより、任意のコントラスト設定で、ADF 像強度  $S_{ADF}$  を ADF 検出電流  $I_{ADF}$  に変換し、定量コントラスト  $Q_{ADF}$  を計測できるようにした (図2中の実線)<sup>6)</sup>。なお、この換算関数は物理的なモデル等の無い経験的なものである。定量コントラスト  $Q_{ADF}$  を議論している既存の報告<sup>3-5)</sup>はあるが、非線形応答を考慮した上で ADF 検出器に到達した電流  $I_{ADF}$  を計測している例はない。電流を計測することにより、のちに述べるように ADF 像に含まれるポアソンノイズを把握して、残差を正しく評価できる。

実験で用いられる ADF 検出器の検出角度範囲 (インナー角およびアウター角) は、精密に求める必要がある。特に、わずかなインナー角の違いが大きな計測値の違いとして出てくる。インナー角は ADF 検出器の穴を蛍光板等で確認することで大まかに計測できる。しかし ADF 検出器には図1に示すようにパイプ等があるため、実際のインナー角は、ADF 検出器上でプローブを走査して確認する必要がある。他方アウター角の確認も難しい。ADF 検出器が十分大きくても、TEM 用の収差補正装置や中間レンズ等で高散乱角電子が物理的に制限されていることが多い。我々の装置の場合、加速電圧 80 kV の設定ではアウター角は固定絞りで 200 mrad に制限されていることが分かった<sup>6)</sup>。さらに、ADF 検出器のシンチレーター上での感度のばらつきも注意すべき点である。例えば図1のシンチレーターにおいて、パイプの左側と右側の発光効率が同じでも、PMT に取り込まれる効率は必ずしも等しくない。特に上述のパイプ近傍では感度のばらつきが顕著であるが、本稿では詳しくは述べないこととする。

#### 4. シミュレーションと定量解析方法

ADF 像のシミュレーションにはいくつかの方法があるが、我々はマルチスライスプログラム (xHREM, HREM Research Inc.) を用い、熱散漫散乱 (Thermal Diffuse Scattering: TDS) 吸収ポテンシャル近似を用いて計算している<sup>7)</sup>。TDS 吸収ポテンシャル近似では、伝搬する弾性散乱強度を求めるとともに各層における TDS 強度を積算し、ADF 像強度を計算できる。マルチスライス法では、TDS 吸収ポテンシャル近似を用いずに、フローズンフォノンモデルを用いた弾性散乱計算による ADF 像計算もなされている<sup>8)</sup>。菊池バンドを計算するのに適した方法であるが、多くの構造モデルを計算して平均化しなくてはならない。我々は ADF 像コントラストに関して計算を行い、フローズンフォノン計算 (アインシュタインモデル) と TDS 吸収ポテンシャル近似はよく一致することを確認している。

TDS 吸収ポテンシャルを使った計算を行うには、平均原子変位に依存するいわゆる  $B$  ファクターの値が必要で、本研究ではグラフェンの文献値<sup>9)</sup>を参考にした。なおグラフェンの場合には  $B$  ファクターの値が変化しても、ADF 像の強度は大きくは変化しない。これは TDS 強度の増加と弾性散乱強度の減少が相殺する傾向にあるためである。なお試料が厚い結晶の場合は、チャンネルング効果が顕著になるので結晶の傾斜も考慮する必要があるが<sup>10)</sup>、今回は原子一層であるので、試料傾斜の効果は無視できる。

軸調整の際に計測した残留収差や、電子銃のエネルギー広がりや色収差から計算される焦点広がりや、シミュレーションに含めることができる。それらに加え、電子光源の大きさなども重要な因子となるが、それは後述する。

#### 5. 実験結果と討論

比較的低倍率で計測した層数の異なる領域を含むグラフエ

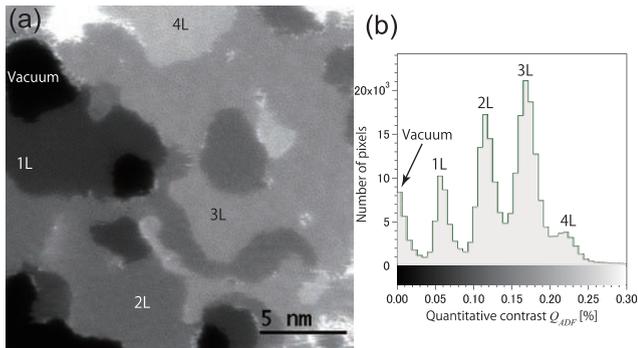


図3 多層グラフェンの定量ADF像

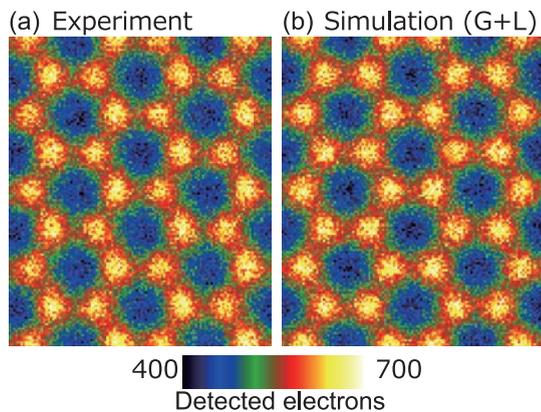


図4 単層グラフェンの定量ADF像

ンの ADF 像とそのヒストグラムを図3に示す<sup>6)</sup>。加速電圧は 80 kV, 収束角は 25 mrad, プローブ電流は 86 pA, ADF 検出角度範囲は 48 ~ 200 mrad である。グラフェン 1 層の領域の定量コントラストは平均すると 0.054% であり, それはシミュレーションの 0.053% とほぼ一致する。なお, 平均強度を議論する場合には, プローブ電流は重要だが, プローブ形状を考慮する必要は無い。従来, グラフェンの層数は, 原子配列を反映したコントラストや回折スポットの強度比などから推定されることが多かったが, ADF 像を定量的に観察することにより, 直接計測できる。プローブ電流や計測時のコントラスト設定を変えても, ADF 検出角度範囲が決まっていれば定量コントラスト  $Q_{ADF}$  は一定値であるため, 層数計測には大変有効である。

次に原子オーダーの空間分解能で実験とシミュレーションとの比較を行った<sup>11)</sup>。これは究極的には ADF 像から, 各原子の原子番号  $Z$  を直接決定することを目指したものである。これまで定性的に ADF 像強度の大小を論じたものはあったが, 原子レベルでプロファイルまで比較した研究はなかった。図4(a)に実験結果を示す。加速電圧は 80 kV, 収束角は 29 mrad, プローブ電流は 26 pA, ADF 検出角度範囲は同じく 48 ~ 200 mrad であり, 各炭素原子が明瞭に観察できている。ADF 像はドリフト補正しながら高速多重計測したもので, 我々は 2006 年からこの技術を使って, 歪みが低減されたノイズの小さな ADF 像の観察を行ってきた<sup>12-14)</sup>。歪みや

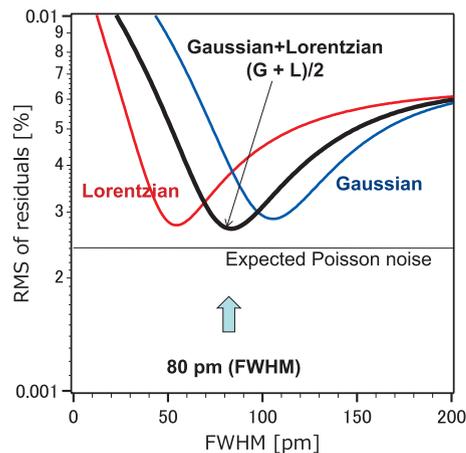


図5 半値幅の違いによる残差二乗平均平方根の違い

ノイズが少ないことから, 原子オーダーで強度プロファイルを検討することができる。なお, ここで示したコントラストは検出された電子数に換算している。我々が使用している検出器は電子数カウンティング装置では無いが単電子検出感度を有しており, ADF 像を定量的に計測することにより, 画素毎の検出電子数に換算できることを強調しておきたい。

シミュレーションで実験結果を正しく再現するために重要な因子は, プローブ形状を決定する波面収差や回折収差, 焦点広がりとして現れる色収差と, 試料上に投影された実効光源分布 (effective source distribution) である。各種収差群によるプローブ形状の変化は既に議論されており, ソフトウェアで計算可能である。実効光源分布は近年議論されるようになってきているが, 広く認知された関数系はまだ定まるとは言えない。球面収差補正以前のプローブでは, 実効光源分布は支配的なパラメーターでは無かったとも言える。これまでの論文ではガウス関数がしばしば用いられているが, これはデータ処理上の取り扱いが簡単なためであろう。我々が詳細に ADF 像のプロファイルを検討した結果, ガウス関数よりも, ガウス関数と 2 次元ローレンツ関数の線形結合 (G + L) がもっとも実験を再現することが分かった (図5)。前出の図4bは, その最適な実効光源分布を考慮して計算したシミュレーション結果であり, 検出電子数から予想されるポアソンノイズを含めている。実験と計算とをここまで精密にあわせた例は他に見当たらない。我々が単に定量的な ADF 像コントラストを求めるだけで無く, 検出電流  $I_{ADF}$  を計測しているために得られた結果である。検出電子数からポアソンノイズが予想できることで, 実験とシミュレーションとの残差が系統的な誤差によるものかどうかの判断ができる。図5に示す横線は検出電子数から予想されるポアソンノイズであり, 最適な実効光源分布 (G + L 関数, 半値幅 80 pm) を考慮したときの残差の 8 割以上はポアソンノイズであることがわかった。加えて実験結果を精密に再現できる実効光源分布が明らかになり, 実効光源径が決定されたことから, プローブ電流と収束角を使って, 電子銃の輝度を計算

することができる。本実験条件で得られた輝度は  $2 \times 10^8$  [A cm<sup>-2</sup> sr<sup>-1</sup>] となり、メーカー公表値とほぼ一致した。

## 6. 今後の展開

近年 STEM 像の観察信号を、環状検出器では無く、セグメント化した検出器で行い多次元の情報を得る試みがなされている。我々も 2011 年に現在 4D-STEM と呼ばれている回折図形をマッピングする手法で原子分解能を初めて報告<sup>15)</sup>したが、これらの技術開発により定量計測・定量解析はより身近になっていくものと思われる。

ADF 像を定量的に計測・解析するための手法を上記に示したが、もちろん実験とシミュレーションとを一致させることが研究の目的ではない。定量的に散乱強度を計測・解析することにより、原子数や元素を単原子オーダーで同定することが可能になる。例えば最近我々はグラフェン同様の数原子の厚みしか無い TiO<sub>2</sub> ナノシートと、その表面に吸着させた太陽電池用の色素分子の観察を行った。定量的に計測・解析することで、色素分子の被覆率を議論できる<sup>16)</sup>。

いわゆる定量解析としてこれまで報告されている例では、定量化手順の詳細が明示されていなかったり、膜厚がフィッティングパラメーターとなっていたり、コントラストの最大値と最小値のみをシミュレーションと比較しているものが多かった。計測システムの非線形応答も含めて定量化し、ADF 検出器に到達した電流を計測した報告は従来無かった。

図 4 に示したように、原子分解能の ADF 像はシミュレーションと良い一致を示すが、より精密に評価すると、ポアソンノイズでは説明できない系統的な誤差が見られる。シミュレーションには球面収差補正装置によって計測した残留収差を含めているが、収差計測の数日後に ADF 像を取得しており、対物レンズの低次の収差が経時変化したことにより、実験を完全に説明できなくなったものと考えている。球面収差補正 CTEM 装置の低次の収差も経時変化することが報告されており<sup>17)</sup>、STEM 装置においても同様の不安定性は十分に考えられ得る。実際に電子顕微鏡で実験している操作者は 2 回非点などを頻繁に再調整している。これは、ADF 像を取得するその場で残留収差を計測あるいは補正する必要があることを示唆している。球面収差補正装置メーカーが提供する収差計測手法以外にも、我々は独自の収差計測法を提案している<sup>18)</sup>。ADF 像の定量計測・解析をさらに進めて、STEM

による結晶構造解析を行うためには、経時変化する残留収差も正しく把握することが求められると我々は考えている。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、ご指導、ご討論いただいた次の方々感谢您申し上げます（順不同・敬称略）。末永和知・越谷翔悟・長井拓郎・吉川純・倉嶋敬次・藤田大介。本研究の一部は、JST- 研究加速、NIMS 微細構造解析プラットフォーム、科研費によるものです。

## 文 献

- 1) 木本浩司：顕微鏡, 47, 98–103 (2012)
- 2) LeBeau, J.M. and Stemmer, S.: *Ultramicroscopy*, 108, 1653–1658 (2008)
- 3) LeBeau, J.M., Findlay, S.D., Allen, L.J. and Stemmer, S.: *Nano Letters*, 10, 4405–4408 (2010)
- 4) Dwyer, C., Maunders, C., Zheng, C.L., Weyland, M., Tiemeijer, P.C. and Etheridge, J.: *Applied Physics Letters*, 100, 191915 (2012)
- 5) Ishikawa, R., Lupini, A.R., Findlay, S.D., Taniguchi, T. and Pennycook, S.J.: *Nano Letters*, 14, 1903–1908 (2014)
- 6) Yamashita, S., Koshiya, S., Ishizuka, K. and Kimoto, K.: *Microscopy*, 64, 143–150 (2015)
- 7) Ishizuka, K.: *Ultramicroscopy*, 90, 71–83 (2002)
- 8) Muller, D.A., Edwards, B., Kirkland, E.J. and Silcox, J.: *Ultramicroscopy*, 86, 371–380 (2001)
- 9) Tewary, V.K. and Yang, B.: *Physical Review B*, 79, 125416 (2009)
- 10) So, Y.G. and Kimoto, K.: *Journal of Electron Microscopy*, 61, 207–215 (2012)
- 11) Yamashita, S., Koshiya, S., Nagai, T., Kikkawa, J., Ishizuka, K. and Kimoto, K.: *Microscopy*, 64, 409–418 (2015)
- 12) Kimoto, K., Ishizuka, K., Asaka, T. and Matsui, Y.: Proceedings of 16th International Microscopy Congress, Sapporo, 609 (2006)
- 13) Kimoto, K., Xie, R.-J., Matsui, Y., Ishizuka, K. and Hirosaki, N.: *Applied Physics Letters*, 94, 041908 (2009)
- 14) Kimoto, K., Asaka, T., Yu, X., Nagai, T., Matsui, Y. and Ishizuka, K.: *Ultramicroscopy*, 110, 778–782 (2010)
- 15) Kimoto, K. and Ishizuka, K.: *Ultramicrosc.*, 111, 1111–1116 (2011)
- 16) Koshiya, S., Yamashita, S. and Kimoto, K.: *Scientific Reports*, 6, 24616 (2016)
- 17) Barthel, J. and Thust, A.: *Ultramicroscopy*, 134, 6–17 (2013)
- 18) Kimoto, K., Ishizuka, K. and Matsui, Y.: Patent, PCT/JP2007/000455, WO 2007/125652 A1 (2007)