原子分解能微分位相コントラスト STEM 法の理論

Theory of Atomic-Resolution Differential Phase Contrast STEM

関　　岳人[a]，Sánchez-Santolino Gabriel[a]，石川　　亮[a]，幾原　雄一[a, b]，柴田　直哉[a, b]

Takehito Seki, Gabriel Sánchez-Santolino, Ryo Ishikawa, Yuichi Ikuhara and Naoya Shibata

[a]東京大学大学院工学系研究科総合研究機構

[b]ファインセラミックスセンターナノ構造研究所

要　旨　微分位相コントラスト法は，走査型透過電子顕微鏡法の一種であり，方位角方向に分割した検出器やピクセル型検出器を用いることで，試料各点における電子線の偏向量を計測し，試料内部の電磁場を実空間観察する手法である．この手法は，これまで主に中低倍（nm からサブ μm）における材料内部の磁場構造観察に応用されてきたが，近年，この微分位相コントラスト法を原子分解能観察に応用することで，原子電場の直接観察が試みられている．本稿では，原子分解能微分位相コントラスト法の理論と今後の展望について紹介する．

キーワード：微分位相コントラスト，STEM，原子電場，分割型検出器

1.　はじめに

走査型透過電子顕微鏡法（Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM）は, 細く絞った電子線を試料上で走査し，試料下部の検出器により透過／散乱電子を検出し，像を形成する手法である．STEM 法は，透過／散乱電子をどのように検出するかによっていくつかの手法に細分化されるが，STEM 法を用いて電磁場を観察する手法に微分位相コントラスト（Differential Phase Contrast: DPC）法がある．この手法は，試料内部に電磁場が存在する場合，入射電子線はクーロン力やローレンツ力を受けて偏向されるため，この偏向を回折面で検出することで局所的な電磁場を可視化する手法である．入射電子の位相変化の微分に関連した像コントラストが得られることから，このように呼ばれている[1]．電磁場による電子線の偏向は通常の STEM で用いられる環状一括型検出器では計測することが困難であり，DPC 観察には主に方位角方向に分割された分割型検出器が用いられてきた．これまでに中低倍の観察では，強誘電体ドメイン[2]，pn 接合[3]，量子井戸[4]，磁気ドメイン[5]，磁気スキルミオン[6] などの実空間観察が報告されている．DPC STEM 法は電磁場を計測する手法として従来から存在するローレンツ TEM 法，電子線ホログラフィー法などと比べ，（1）既存の STEM 光学系に分割型あるいはピクセル型の検出器を用いるだけで結像可能であること，（2）環状暗視野（Annular Dark Field: ADF），環状明視野（Annular Bright Field: ABF）などの既存の STEM 法と同時取得可能であること，（3）正焦点での観察が可能であること，などが利点として挙げられる．また，最近の原子分解能 STEM 及び検出系の進展により，原子分解能プローブを用いて DPC 観察を行うことにより，原子電場を直接可視化することが可能になった．原子分解能 DPC STEM 観察は高速・高感度な分割型検出器によってその端緒が開かれたが[2]，最近ではピクセル型検出器による観察も報告され始めている[7]．本稿では原子分解能 DPC STEM 法による原子電場定量観察の理論を解説し，分割型検出器とピクセル型検出器それぞれを用いた場合の定量性について議論する．

〒113–8656 東京都文京区弥生 2–11–16
TEL: 03–5841–7689;　FAX: 03–5841–7694
E-mail: seki@sigma.t.u-tokyo.ac.jp
2017 年 1 月 16 日受付，2017 年 3 月 28 日受理

2.　DPC STEM 法による原子電場の定量観察

STEM の光学系において，検出器面上の波動関数は試料出射面の波動関数をフーリエ変換して得ることができる．すなわち，検出器面上の電子強度パターンを観測することは，試料内部の電磁場によって作用を受けた波動関数の，（光軸に垂直な成分の）運動量空間での確率密度を観測していることに対応する．プローブ内部で電場強度が均一であると仮定できるとき（プローブ径に対して電場の空間的分布が十分に均一な場合）には，検出器面上では透過ディスクが単純にシフトすることになる（図 1（a））．このような単純な場合には，分割型検出器の対角に配置されたセグメントの検出強度の差を偏向量として計測することができる．光軸に垂直方向の運動量変化は電子にかかる力の光軸に垂直な成分を時間で積分したものである．簡単のため，光軸に垂直な成分のみをもつ

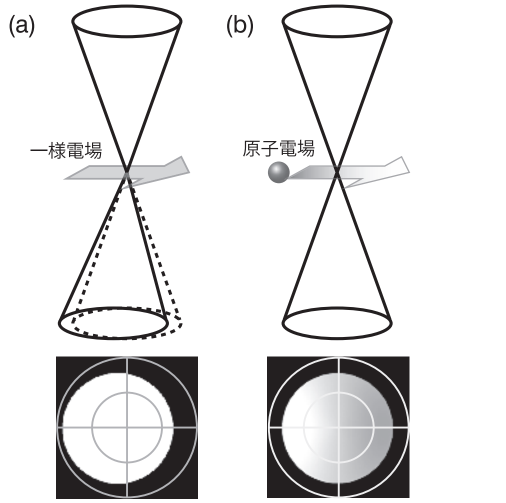

図 1　電場によって偏向された検出器面上の透過ディスクパターン．(a) 一様電場の場合の模式図．(b) 原子電場の場合のシミュレーション結果．Au 単原子の中心から 20 pm の位置をプローブが透過した場合の透過ディスクパターンのシミュレーション結果を示す．ここでは，加速電圧 300 kV，収束半角 24 mrad，平均二乗変位 0.0063 Å^2 の条件を用いた．

一様な電場 $\boldsymbol{E}$ が存在する厚さ Δz の試料を考える．速度 v の電子が透過するとき，電子にかかるクーロン力は素電荷を $e(>0)$ として $-e\boldsymbol{E}$, 透過にかかる時間は $\Delta t = \Delta z/v$ であるから，光軸に垂直方向の運動量変化は，電場を光軸方向に積分した投影電場 $\boldsymbol{E}_{\rm prj} = \boldsymbol{E}\Delta z$ を用いて

$$\Delta \boldsymbol{p}_{\perp} = -\frac{e}{v}\boldsymbol{E}_{\rm prj} \tag{1}$$

と表される[7]．電子の波長を λ とすると，入射電子の運動量はプランク定数 h を用いて h/λ なので，偏向角 θ が小さいときには，

$$\theta \simeq \frac{\Delta p_{\perp}}{h/\lambda} = -\frac{e\lambda}{hv}E_{\rm prj} \tag{2}$$

の関係にある．偏向角 1 mrad に相当する投影電場の大きさ $E_{\rm prj} = |\boldsymbol{E}_{\rm prj}|$ は，加速電圧 200 kV のときで 344 V，300 kV のとき 489 V であると見積もられる．中低倍の DPC STEM 法ではこの描像で概ね十分であり，透過ビームの偏向角を計測することで局所的な（プローブ径よりも十分大きなスケールの）電磁場を計測することが可能である．

一方，原子分解能プローブを用いて原子スケールの電場を可視化しようとするときには，上記の近似は破綻する．図 1 (b) にプローブ位置が Au 単原子の中心から 20 pm の場合の透過ディスクのシミュレーション結果を示す．原子近傍では電場強度がプローブ径に対して急峻に変化するため，ディスク内部の強度分布に大きな変化が生じる．ディスクの外側の非常に弱い強度を詳細に検討すると，わずかにシフトしているような特徴も現れてはいるものの，このような状況では単純な意味での「偏向角」を定義することはできない．しかしながら，金の原子核からの電場によって入射電子が引き寄せられ，左方向に運動量変化の確率密度が偏っており，平均的には電子が偏向されている様子が現れている．このような強度分布の「重心」は試料内部の電（磁）場強度と位相物体近似の下で定量的に関連付けられる[8]．十分に薄い試料を波動関数 $\psi_{\rm p}(\boldsymbol{r}_{\perp})$ で表される STEM プローブが透過したと考える．プローブ位置が $\boldsymbol{r}_p$ のときの試料下面における波動関数 $\psi_{\rm t}(\boldsymbol{r}_{\perp}, \boldsymbol{r}_p)$ は，位相物体近似を用いると，試料の投影ポテンシャル関数を $v_{\rm prj}(\boldsymbol{r}_{\perp})$ として

$$\begin{aligned}\psi_t(\boldsymbol{r}_{\perp},\boldsymbol{r}_p) &= \psi_p(\boldsymbol{r}_{\perp}-\boldsymbol{r}_p)t(\boldsymbol{r}_{\perp})\\ t(\boldsymbol{r}_{\perp}) &= \exp(i\sigma v_{\rm prj}(\boldsymbol{r}_{\perp}))\end{aligned} \tag{3}$$

と表される．$t(\boldsymbol{r}_{\perp})$ は透過関数で投影ポテンシャルに比例した位相変化を波動関数に与える．ここで，比例定数は $\sigma = 2\pi m e\lambda/h^2$ で与えられ，m は電子の相対論的質量である．ここで，透過波動関数 $\psi_t(\boldsymbol{r}_{\perp}, \boldsymbol{r}_p)$ の光軸に垂直な運動量変化の期待値 $\langle \boldsymbol{p}_{\perp}\rangle_t$ を求める．透過波動関数の運動量表示を $\tilde{\psi}_t(\boldsymbol{p}_{\perp},\boldsymbol{r}_p)$ として，以下のように計算できる．

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{p}_{\perp}\rangle_t &= \int \tilde{\psi}_t^*(\boldsymbol{p}_{\perp},\boldsymbol{r}_p)\boldsymbol{p}_{\perp}\tilde{\psi}_t(\boldsymbol{p}_{\perp},\boldsymbol{r}_p)\mathrm{d}^2p_{\perp}\\ &= \int \boldsymbol{p}_{\perp}\tilde{I}_t(\boldsymbol{p}_{\perp},\boldsymbol{r}_p)\mathrm{d}^2p_{\perp}\end{aligned} \tag{4}$$

ここで，* は複素共役を表す．$\tilde{I}_t(\boldsymbol{p}_{\perp},\boldsymbol{r}_p)$ はプローブ位置が $\boldsymbol{r}_p$ のときの運動量空間における確率密度であり，検出器面上で観測される規格化された電子線強度に対応する．すなわち，検出器上の各点の運動量座標をその点で計測された電子線強度で重み付けを行い積分すれば，実験的に運動量輸送の期待値が得られる．このような検出を行う上では，ピクセル型検出器が最適であることもわかる．同様に，運動量変化の期待値の計算を座標表示の透過波動関数を用いて行うと，以下のようになる．

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{p}_{\perp}\rangle_t &= \int (\psi_p^*(\boldsymbol{r}_{\perp}-\boldsymbol{r}_p)t^*(\boldsymbol{r}_{\perp}))(-i\hbar\nabla)(\psi_p(\boldsymbol{r}_{\perp}-\boldsymbol{r}_p)t(\boldsymbol{r}_{\perp}))\mathrm{d}^2r_{\perp}\\ &= -i\hbar\int \psi_p^*(\boldsymbol{r}_{\perp}-\boldsymbol{r}_p)t^*(\boldsymbol{r}_{\perp})\\ &\quad\times(t(\boldsymbol{r}_{\perp})\nabla\psi_p(\boldsymbol{r}_{\perp}-\boldsymbol{r}_p)+\psi_p(\boldsymbol{r}_{\perp}-\boldsymbol{r}_p)\nabla t(\boldsymbol{r}_{\perp}))\mathrm{d}^2r_{\perp}\\ &= \langle \boldsymbol{p}_{\perp}\rangle_p - \hbar\sigma\int \boldsymbol{E}_{\rm prj}(\boldsymbol{r}_{\perp})I_p(\boldsymbol{r}_{\perp}-\boldsymbol{r}_p)\mathrm{d}^2r_{\perp}\end{aligned} \tag{5}$$

ここで，∇ は光軸に垂直な 2 次元平面内でのベクトル演算子 (∂_x, ∂_y), $I_{\rm p}(\boldsymbol{r}_{\perp}-\boldsymbol{r}_p) = \langle\psi_p|\psi_p\rangle$ は試料面上でのプローブ強度である．ここでは，試料の投影電場が $\boldsymbol{E}_{\rm prj}(\boldsymbol{r}_{\perp}) = -\nabla v_{\rm prj}(\boldsymbol{r}_{\perp})$ で得られることを用いた．最終行の第二項はプローブに対する電場の期待値 $\langle\psi_p|\boldsymbol{E}_{\rm prj}|\psi_p\rangle$ に比例する．また，第一項は入射プローブの光軸と垂直方向の運動量期待値であるから，これをゼロと定義するのが自然である．これは，検出器面上では，真空を伝播してきた透過ディスクの中心を原点と定義することに対応する．式 (4) と式 (5) の結果が等しいので，結局，ピクセル型検出器によって透過ディスクの電子強度の重心を求めることで計測される電場は，プローブが感じる平均的な電場であり以下のように定義することができる．

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{prj}}^{\mathrm{pix}} \stackrel{\mathrm{def}}{=} \int \boldsymbol{E}_{\mathrm{prj}}(\boldsymbol{r}_\perp) I_p(\boldsymbol{r}_\perp - \boldsymbol{r}_p) \mathrm{d}^2 r_\perp = -\frac{h}{me\lambda} \int \boldsymbol{p}_\perp \tilde{I}_t(\boldsymbol{p}_\perp, \boldsymbol{r}_p) \mathrm{d}^2 p_\perp \tag{6}$$

以上で得られた結論は，エーレンフェストの定理に基づくと単純に導くことができる[7]．エーレンフェストの定理とは，量子論によって記述される系であっても，その期待値については古典的な運動方程式に従うというものであり，式（1）の運動量と投影電場を期待値に取り替えればいつでも正しいことを保証する．すなわち，透過前後の運動量の期待値の変化 $\Delta\langle \boldsymbol{p}_\perp \rangle$ は

$$\begin{aligned} \Delta\langle \boldsymbol{p}_\perp \rangle &= -\frac{e}{v} \langle \boldsymbol{E}_{\mathrm{prj}} \rangle \\ &= -\frac{e}{v} \langle \psi_p | \boldsymbol{E}_{\mathrm{prj}} | \psi_p \rangle \end{aligned} \tag{7}$$

と計算ができ，式（6）と等価な結論が得られる．ただし最初の導出のように，これらは位相物体近似に基づく結論であり，試料厚み，熱散漫散乱，動力学的効果，光源が有限の大きさをもつことによる効果などは無視されていることに注意を要する．このようにして電場を計測することで得られた電場マップは

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{prj}}^{\mathrm{pix}}(\boldsymbol{r}_p) = \boldsymbol{E}_{\mathrm{prj}}(\boldsymbol{r}_p) \otimes I_p(-\boldsymbol{r}_p) \tag{8}$$

と表される．ここで $\otimes$ は畳み込み積分を表す．すなわち，この式は真の投影電場をプローブ関数で畳み込んだものがピクセル型検出器で計測される電場であることを示している．

先に述べたように，正確な重心を求めるためには検出器面での 2 次元的な強度分布を精密に計測する必要があり，ピクセル型検出器が最適である．一方，分割型検出器を用いた場合には，ピクセルサイズが粗いものの，以下の近似によって重心の計測が可能となる[9]．

$$\int \boldsymbol{p}_\perp \tilde{I}_t(\boldsymbol{p}_\perp, \boldsymbol{r}_p) \mathrm{d}^2 p_\perp \simeq \sum_j \{\boldsymbol{p}_\perp\}_{\mathrm{CoM},j} I_j(\boldsymbol{r}_p) \tag{9}$$

ここで $\{\boldsymbol{p}_\perp\}_{\mathrm{CoM},j}$ は j 番目の検出器セグメントの運動量空間での重心位置を表し，$I_j(\boldsymbol{r}_p)$ は $\sum_j I_j(\boldsymbol{r}_p) = 1$ を満たすように規格化された j 番目の検出器セグメントの検出強度を表す．これは，ある検出器セグメントで観測された電子の運動量をその幾何学的重心位置で代表する近似であり，各セグメント内の強度分布が均一であると仮定することと等価である．このようにして求めた電場は，式（6）とは異なるが，次節で述べるように弱位相物体近似の下ではプローブ関数を実効的に取り替えることと等価である．以上より，いずれの検出器を用いた場合にも真の電場が‘あるプローブ関数’によって畳み込まれて計測されることを示している．

3. DPC STEM における位相コントラスト伝達関数

相反定理によれば，STEM の光学系は等価な TEM の光学系に変換することができる[10]．この性質を利用して Rose は，STEM の位相コントラスト伝達関数（Phase Contrast Transfer Function: PCTF）を与えた[11]．本節では分割型検出器による DPC 像の PCTF を用いた定量方法について述べる．

前節で述べたように，DPC 法では各プローブ位置に対して，回折面上での電子強度の（近似的）重心を求めることで電場を定量する．すなわち各検出器のピクセルまたはセグメントで検出した電子強度を，式（4）または式（9）に従って演算することにより重心の x 成分，y 成分に対応した 2 つの像を得る．この演算を検出器応答関数 $D(\boldsymbol{K}_\perp)$ に担わせることで DPC 像の α 成分（α は x または y を表す）の強度を

$$I_\alpha(\boldsymbol{r}_p) = \int \tilde{I}_t(h\boldsymbol{K}_\perp, \boldsymbol{r}_p) D_\alpha(\boldsymbol{K}_\perp) \mathrm{d}^2 K_\perp \tag{10}$$

と表すことを考えると，ピクセル型，分割型検出器それぞれの α 成分に対して，以下のように定義することができる．

$$\begin{aligned} &D_\alpha^{\mathrm{pix}}(\boldsymbol{K}_\perp) = K_{\perp\alpha} \\ &D_\alpha^{\mathrm{seg}}(\boldsymbol{K}_\perp) = \{K_{\perp\alpha}\}_{\mathrm{CoM},j} \\ &\qquad (\boldsymbol{K}_\perp \text{が} j \text{番目のセグメント内の場合}) \end{aligned} \tag{11}$$

ここで $\boldsymbol{K}_\perp$（$= \boldsymbol{p}_\perp/h$）は透過電子の波数の光軸に垂直な成分を表し，$K_{\perp\alpha}$ は $\boldsymbol{K}_\perp$ の α 成分を表す．ただし，運動量の期待値を求める場合，右辺をそれぞれ $hK_{\perp\alpha}$，$\{hK_{\perp\alpha}\}_{\mathrm{CoM},j}$ とするべきであるが，位相コントラストの文脈では運動量より波数とすることが自然であり，この定義は h 倍だけ異なる．

検出器応答関数により定義されたDPC像に対するPCTFは

$$\begin{aligned} &\beta_\alpha(\boldsymbol{q}) \\ &= \frac{i}{\Omega_0} \int A(\boldsymbol{K}_\perp) D_\alpha(\boldsymbol{K}_\perp) \Big(A(\boldsymbol{q} - \boldsymbol{K}_\perp) \exp[-i(\chi(\boldsymbol{q} - \boldsymbol{K}_\perp) - \chi(\boldsymbol{K}_\perp))] \\ &\quad - A(\boldsymbol{q} + \boldsymbol{K}_\perp) \exp[i(\chi(\boldsymbol{q} + \boldsymbol{K}_\perp) - \chi(\boldsymbol{K}_\perp))] \Big) \mathrm{d}^2 K_\perp \end{aligned} \tag{12}$$

と表される．ここで，q は STEM 像の空間周波数である．$A(\boldsymbol{K}_\perp)$ は STEM の収束レンズ絞り関数で，絞り内で 1，それ以外で 0 をとり，$\chi(\boldsymbol{K}_\perp)$ は収束レンズの収差関数を表す．Ω_0 は規格化定数であり，以下の式で与えられる．

$$\Omega_0 = \int A(\boldsymbol{K}_\perp) \mathrm{d}^2 K_\perp \tag{13}$$

このように与えられた PCTF を用いると，DPC 像の強度は弱位相物体近似の下で，

$$I_{\mathrm{DPC}}(\boldsymbol{r}_p) = \mathcal{F}^{-1}[\sigma V_{\mathrm{prj}}(\boldsymbol{q}) \beta(\boldsymbol{q})] \tag{14}$$

と表すことができる．ここで $V_{\mathrm{prj}}(\boldsymbol{q})$ は $v_{\mathrm{prj}}(\boldsymbol{r}_\perp)$ のフーリエ変換である．

一般に PCTF は複素数であるが，DPC のように対称な対向する検出器の差分強度をとる場合（検出器応答関数を $D(\boldsymbol{K}_\perp) = -D(-\boldsymbol{K}_\perp)$ とした場合），純虚数として与えられる．$\boldsymbol{q}$ の α 成分を q_α として，$\mathcal{F}[\partial_\alpha v_{\mathrm{prj}}(\boldsymbol{r})] = 2\pi i q_\alpha V_{\mathrm{prj}}(\boldsymbol{q})$ に注意すると，純虚数の PCTF は $\beta_\alpha(\boldsymbol{q}) = iq_\alpha \beta'_\alpha(\boldsymbol{q})$ と実数に変換することで，α 成分の DPC 像強度を式（12）から以下のように書き換えることができる．

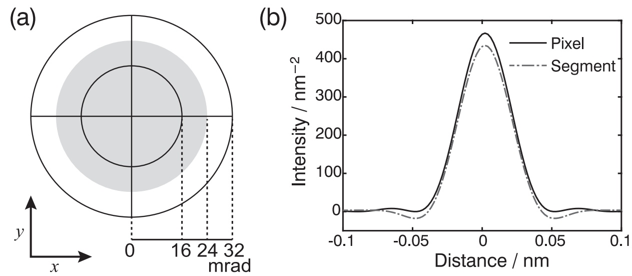

図2 (a) 分割型検出器の幾何学的配置. (b) 分割型検出器とピクセル型検出器に対する点拡がり関数の x 方向プロファイル. 分割型検出器の点拡がり関数は, (a) に示すように内側の4つのセグメントが0–16 mrad, 外側4つのセグメントが16–32 mradの条件を仮定して計算した. また, いずれの点拡がり関数に対しても, 収束半角24 mrad, 加速電圧300 kV, 収差は無いと仮定した.

$$I_{\mathrm{DPC},\alpha}(\boldsymbol{r}_p)=\mathcal{F}^{-1}\left[\frac{\sigma}{2\pi}\mathcal{F}[\partial_\alpha v_{\mathrm{prj}}(\boldsymbol{r}_p)]\beta'_\alpha(\boldsymbol{q})\right] = -\frac{me\lambda}{h^2}E_{\mathrm{prj},\alpha}(\boldsymbol{r}_p)\otimes h_\alpha(\boldsymbol{r}_p) \tag{15}$$

すなわち, $\beta'_\alpha(\boldsymbol{q})$ は投影電場の α 成分 $E_{\mathrm{prj},\alpha}(\boldsymbol{r}_p)$ に対するPCTF (の定数倍) として定義でき, その逆フーリエ変換 $h_\alpha(\boldsymbol{r}_p)$ は点拡がり関数となる. ここで定義したDPC像強度が運動量の期待値と h 倍違うことに注意すると, 分割型検出器によって計測される電場の α 成分は以下のように定義できる.

$$E^{\mathrm{seg}}_{\mathrm{prj},\alpha}(\boldsymbol{r}_p)\stackrel{\mathrm{def}}{=}E_{\mathrm{prj},\alpha}(\boldsymbol{r}_p)\otimes h^{\mathrm{seg}}_\alpha(\boldsymbol{r}_p)=-\frac{h^2}{me\lambda}I^{\mathrm{seg}}_{\mathrm{DPC},\alpha}(\boldsymbol{r}_p) \tag{16}$$

すなわち, 分割型検出器の場合もピクセル型検出器の場合と同様に, 真の投影電場と点拡がり関数の畳み込みとして電場を計測する. ピクセル型検出器に対する点拡がり関数は, 式(8)との比較からプローブ関数 $I_p(\boldsymbol{r}_\perp)$ に一致する. 例として, 図2 (a) に示す条件での分割型検出器とピクセル型検出器における点拡がり関数の比較を図2 (b) に示す. ピクセル型検出器の点拡がり関数は確かにプローブ関数と一致し, 非負関数となる. また, 分割型検出器の点拡がり関数はプローブ関数とはわずかに異なるものの, 弱位相物体近似の下で適切な条件を選べば, ピクセル型検出器の点拡がり関数と大差はない. 通常, 点拡がり関数は主に半値幅が議論の対象になるが, 式 (6), (16) から分かる通りDPC法の電場定量においてはその値も重要である. ピクセル型検出器の点拡がり関数の積分強度は1であり, 一様な電場は正しく定量できることを示しているのに対し, 分割型検出器の点拡がり関数は全体にわたって相対的に小さな値をもち, 積分強度が1より小さいため, ピクセル型検出器よりも電場を過小評価すると考えられる. 本稿では, 式 (9) に従って検出器応答関数を定義したが, 任意の定義に対してPCTFが計算できるため, 最適なPCTFが得られるように検出器応答関数を定義する[12,13]など, 興味深い問題が残されている.

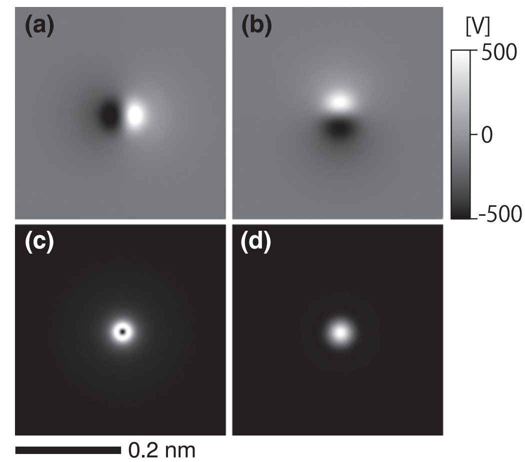

図3 Si単原子の投影電場をプローブ関数で畳み込んだ場合の電場像. (a) x 方向成分及び (b) y 方向成分の電場像. (c) は電場強度の絶対値を示す像. (a), (b) では凡例に示すように x, y の正の値を白, 負の値を黒のコントラストとして表示している. x, y 方向はそれぞれ右方向, 上方向を正とし, 負の値はこれらと逆向きの電場であることを意味する. (d) ADFシミュレーション像 (取込み角65–150 mrad). 加速電圧300 kV, 収束半角24 mradとし, 熱振動はないと仮定した.

4. 分割型検出器とピクセル型検出器による原子電場の定量精度

モデルとして熱振動のないSi単原子を用いて, ピクセル型検出器と分割型検出器の定量精度についての検討を行った. 図3 (a), (b) にプローブ関数 $I_p(\boldsymbol{r}_\perp)$ で畳み込んだ投影原子電場の x 成分, y 成分を示す. これらは正の点電荷とみなせる原子核からの湧き出し電場が, 電子によって遮蔽された結果であると捉えることができ, ピクセル型検出器で重心を求めた際に得られるDPC像との一致が期待される. ADF像 (図3 (d)) では原子が明るいコントラストとして現れるのに対し, 電場像の x, y 成分では原子の左右または上下で電場の方向が反転するため, 白と黒のコントラストとして現れる. また, 投影電場の絶対値 (x, y 各成分の二乗和の平方根) のコントラスト (図3 (c)) は, リング状の特異な特徴を示す. これは, 原子核に近づくほど電場強度が上昇していく一方, 原子直上にプローブを収束させたときには, プローブ内部に原子核から湧き出したあらゆる方向の電場が存在し, それらの重み付け平均である計測電場がゼロとなるためである[13]. ピクセル型検出器と分割型検出器によって計測される電場の x 成分のプロファイルを図4に示す. 期待される通り, プローブ関数で畳み込んだ投影原子電場とピクセル型検出器で計測される電場は一致する. それに対し, 分割型検出器を用いた場合には, 定性的にはピクセル型検出器と同様の分布が得られ, 原子電場の特徴を正しく捉えているものの, 点拡がり関数の特徴から予想されたように電場強度がやや過小評価されている. 実際の実験では, ここでは無視している試料厚み, 熱散漫散乱, 動力学的効果なども影響するために, いずれの検出器を用いた場合であっても, すべてを考慮したシ

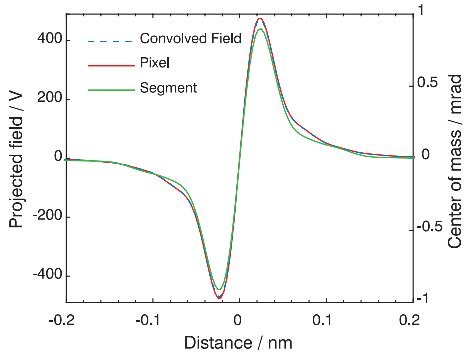

図4　Si単原子の投影電場をプローブ関数で畳み込んだプロファイルと分割型検出器及びピクセル型検出器を用いたDPCによるx方向プロファイルとの比較．分割型検出器と光学系は図2 (a) に示した条件を用いた．ピクセル型検出器のDPCプロファイルは分割型検出器と同一範囲内の電子強度分布の重心から計算した．

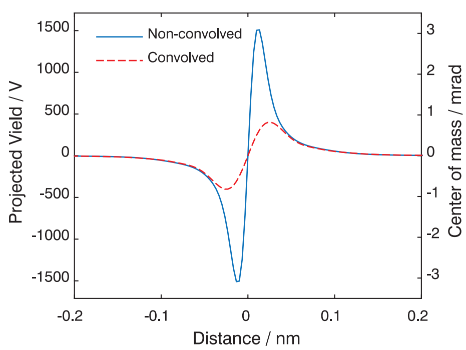

図5　Si単原子の真の投影電場とそれをプローブ関数で畳み込んだ場合のx方向プロファイルの比較．平均二乗変位は0.0063 Å^{2}と仮定した．

ミュレーションとの比較が原子電場の定量解析には欠かせない．真の原子電場を正確に計測できれば，化学結合やイオン性などの化学状態に関連した情報を原子スケールで抽出可能となる．しかしながら，理想的な検出条件であっても計測される電場は真の電場にプローブ関数が畳み込まれており，真の電場をどのように反映しているのかをよく理解する必要がある．図5に真の電場とプローブ関数を畳み込んだ電場プロファイルの比較を示す．原子核近傍では急峻に電場が変化するために大きな差が生じている．一方，電場変化が穏やかな原子核から離れた領域では，良い定量評価が可能であることが分かる．化学結合やイオン性は価電子分布に変化を与えるため，このような電場変化の穏やかな領域の局所電場を定量的に計測することにより，化学結合状態に関する情報を実空間観察できる可能性がある．

5.　おわりに

本稿では原子分解能DPC STEM法の理論について，最近の進展を紹介した．さらに，原子分解能DPC STEM法における分割型検出器とピクセル型検出器を用いた原子電場検出の定量性について議論した．理論的にはピクセル型検出器の方が検出器面上での電子強度分布を精緻に捉えることができるため，原子電場検出の定量性は高い．しかしながら，最新のピクセル型検出器でも1フレームあたり1 ms程度の読み出し時間が必要であるため，従来のSTEM像観察のような時間スケール（～1 μs/pixel）での観察は未だ困難であり，ドリフト，試料ダメージ，コンタミネーションなどの問題が大きい．また，「定量的に原子電場を計測できる」というピクセル型検出器の利点も，投影近似と位相物体近似の下でしか成立しないため，実際の厚みをもった試料では，動力学的効果を考慮したシミュレーションとの定量比較が必須となる．一方，分割型検出器は従来の原子分解能STEM法と同等の時間スケールでの観察が可能であり，S/Nの良い実験像を得ることができるため，シミュレーションとの定量比較をする上で大きな利点を有する．しかし，原子電場の定量評価には本稿で紹介した重心検出法を用いるなど，理論に基づいた創意工夫が必須である．DPC STEM法によって原子電場マップを定量的に得ることができれば，静電ポテンシャルや電荷密度の情報に変換できるため，化学結合など局所的な電子状態の情報をも直接可視化できる可能性があり，今後の精緻な実験的検証も含め，更なる進展が注目される．

謝　辞

本研究の内容に関して，東京大学のNathan R. Lugg博士，Monash大学のScott D. Findlay博士に御議論頂きました．本研究は，JST先端計測，文部科学省科研費新学術領域研究「ナノ構造情報のフロンティア開拓」，基盤研究 (B) 26289234などの助成の下，遂行されました．ここに合わせて謝意を表します．

文　献

1) Dekkers, N.H. and de Lang, H.: *Optik*, **41**, 452–456 (1974)
2) Shibata, N., Findlay, S.D., Kohno, Y., Sawada, H., Kondo, Y. and Ikuhara, Y.: *Nat. Phys.*, **8**, 611–615 (2012)
3) Shibata, N., Findlay, S.D., Sasaki, H., Matsumoto, T., Sawada, H., Kohno, Y., Otomo, S., Minato, R. and Ikuhara, Y.: *Sci. Rep.*, **5**, 10040 (2015)
4) Lohr, M., Schregle, R., Jetter, M., Wächter, C., Wunderer, T., Scholz, F. and Zweck, J.: *Ultramicroscopy*, **117**, 7–14 (2012)
5) Chapman, J., Ploessl, R. and Donnet, D.: *Ultramicroscopy*, **47**, 331–338 (1992)
6) Matsumoto, T., So, Y.G., Kohno, Y., Sawada, H., Ikuhara, Y. and Shibata, N.: *Sci. Adv.*, **2**, e1501280 (2016)
7) Müller, K., Krause, F.F., Béché, A., Schowalter, M., Galioit, V., Löffler, S., Verbeeck, J., Zweck, J., Schattschneider, P. and Rosenauer, A.: *Nat. Commun.*, **5**, 5653 (2014)
8) Waddel, E.M. and Chapman J.N.: *Optik*, **54**, 83–96 (1979)
9) Close, R., Chen, Z., Shibata, N. and Findlay, S.D.: *Ultramicroscopy*, **159**, 124–137 (2015)
10) Cowley, J.M.: *Appl. Phys. Lett.*, **15**, 58 (1969)
11) Rose, H.: *Ultramicroscopy*, **4**, 223–239 (1977)
12) Seki, T., Sánchez-Santolino, G., Ishikawa, R., Ikuhara, Y. and Shibata, N.: *in preparation.*
13) Shibata, N., Seki, T., Sánchez-Santolino, G., Findlay, S.D., Kohno, Y., Matsumoto, T., Ishikawa, R. and Ikuhara, Y.: *to be published in Nat. Commun.*