

STEMによる結晶構造観察

Observation of Crystal Structure Using Scanning Transmission Electron Microscopy

木本浩司

Koji Kimoto

物質・材料研究機構

要旨 走査透過電子顕微鏡による環状暗視野像は、結晶構造を直視的に観察できることから近年広く用いられている。本稿では環状暗視野像や明視野像を使って、高感度あるいは高精度に結晶構造を観察した結果を示す。構造直視性の基本となる incoherent imaging 近似について、その近似を利用した解析例を示すとともに、近似の限界についても述べる。加えて電子回折図形を2次元マッピングする手法についても最近の結果を紹介する。

キーワード：走査透過電子顕微鏡、環状暗視野像、明視野像、高分解能観察、incoherent imaging 近似

1. はじめに

走査透過電子顕微鏡法 (Scanning Transmission Electron Microscopy; STEM) では、明視野 (Bright Field; BF) 像や環状暗視野 (Annular Dark Field; ADF) 像が観察できる。BF 像は、透過電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy; TEM) による明視野像と等価であることが相反定理から指摘されている¹⁾。ADF 像は、特に散乱角度が大きな場合 (High-Angle ADF; HAADF) には熱散漫散乱 (Thermal Diffuse Scattering; TDS) 強度が支配的で、原子番号 z に応じたコントラスト (z の 1.5 ~ 2 乗) になり、元素識別能に優れている。さらに ADF 像は、対物レンズ (プローブ形成レンズ) の焦点や試料膜厚の変化によってコントラストが反転することが無く、構造直視性にも優れている。HAADF 像の有効性は Howie による示唆²⁾ などもあったが、Pennycook らによる報告³⁾ により特に高分解能像観察における有効性が広く認知されたと言える。ADF 像による結晶構造の観察は、現在では多くの材料に適用されている⁴⁾。

Pennycook らにより示された ADF 像の incoherent imaging (非可干渉性結像) 近似は実験結果を説明する良い近似であり、広く認められている。Coherent imaging と incoherent imaging の理論的空間分解能を比べると、後者の方が良いことも重要な点である⁵⁾。対物レンズの色収差がある程度大きくても、プローブの半値幅には大きく影響しないことも利点である。もっとも簡単な incoherent imaging 近似では、試料膜厚 t とプローブ位置ベクトル \mathbf{R} の関数である ADF 像の強度 $I(\mathbf{R}, t)$ が、原子の位置にピークを持つ物体関数 $O(\mathbf{R}, t)$ と

入射電子プローブの強度プロファイル $P(\mathbf{R})$ (装置関数) とのコンボリューションで示される。

$$I(\mathbf{R}, t) = O(\mathbf{R}, t) * P(\mathbf{R}) \quad (1)$$

上述の論文³⁾ では、Bethe 法に基づき、原子位置に局在した s-type のブロッホ波が HAADF 像強度に寄与していると考え、HAADF 像強度が膜厚に対して一様に増加することや、焦点の変化による像コントラストの反転が無いことなどの特長が説明されている。石塚はマルチスライス法を基本として、ADF 検出器の角度範囲から計算される TDS ポテンシャルを原子位置に配置し、そのポテンシャルで吸収される強度を膜厚に対して積分することで ADF 像を効率よく計算できることを示した⁶⁾。入射プローブ位置を変えながら試料中を伝搬する入射電子の波動関数をシミュレーションすることは、ADF 像のみならず STEM による様々な計測手法の解釈の基本である。

ADF 像の空間分解能を確認する際には、しばしばそのフーリエ変換図形が用いられる。式 (1) の incoherent imaging 近似においては、物体関数と装置関数がそれぞれのフーリエ変換の積となるので、装置関数によってどの程度の高周波成分まで伝達されているかを確認する直接的な評価指標となる。

著者は STEM で局所領域の結晶構造解析を行いたいという動機から、研究を進めてきた。本報告ではいくつかの重要な実験技術について述べた後、ADF 像や BF 像を使ってドーパントを検出した例や、10 pm オーダーの原子変位を計測した例を示す。注意深く実験することにより、高感度計測あるいは高精度の原子位置計測が可能であることを示す。基本的には incoherent imaging 近似にしたがって解析を進めていき、それが厳密には成り立たなくなる例を述べる。加えて電子回折図形を2次元マッピングする手法についても紹介したい。

〒305-0044 つくば市並木1-1
TEL: 029-860-4402
E-mail: kimoto.koji@nims.go.jp

2. 計測装置と関連技術

STEM を基本とした計測において最も重要な実験技術は、極微小プローブの形成と、プローブ位置精度の向上であろう。極微小プローブの形成においては、球面収差補正装置の実現により、例えば加速電圧 300 kV で 50 pm の空間分解能が実現されている (R005 プロジェクト⁷⁾)。低加速電圧では波長が長くなるので、空間分解能を向上させるには 3 次の球面収差よりもさらに高次の収差群を補正する必要があり、その技術開発も進んでいる (トリプル C プロジェクト⁸⁾)。今後は高次収差の補正に加え、光源径の縮小につながる高輝度電子銃の開発や色収差補正、あるいはモノクロメーターによる単色化が重要になると著者は考えている。

プローブ位置精度の向上は装置単体の技術開発のみでは達成が困難で、設置環境整備などの総合的な対策が必要である。床振動、室温変動、外乱電磁場、気圧変動、風、電源電圧変動、不適切なアース設置などはすべて高分解能 STEM 像の外乱要因となる⁹⁾。例えばガウスメーターで外乱磁場を計測することもできるが、高倍率の STEM 画像のフーリエ変換をみるのが外乱計測方法として最も適しているようである。装置を丸ごと箱に入れたものや、磁気シールドあるいは断熱用のカバーを設置するなど、外乱に対して強い装置の開発も進められている。装置本体は環境の良い部屋に設置し、操作卓を別室に設置して遠隔操作することも、我々のグループを含め現在は広く行われている。

著者らは安定度の高い装置を開発することに加え¹⁰⁾、高速多重計測とドリフト補正するソフトウェアを自作し、Signal-to-Noise (SN) 比の向上と位置精度の向上を図っている^{11,12)}。最近の STEM 装置は、装置を制御するプログラムをユーザーが簡単に作ることができる。STEM 像は空間分解能が高くても、画像が歪んでいることがしばしば見られるが、高速多重計測とドリフト補正により、歪みが無く高い SN 比で STEM 像が観察できる。見栄えが良くなるだけでなく、各原子コラムの強度や位置を高精度に計測できるという点で材料評価手法として有効である。また BF 像と ADF 像を同時に計測し、それらを組み合わせることにより以下に示すような定量的な解析を行っている¹¹⁻¹³⁾。

3. 高感度計測によるドーパントの観察

材料の優れた機能の発現は微量添加元素に依るところが多く、先端材料開発のためにはそれらの機能元素を観察する必要がある。微量元素の計測例としては、Si 中の置換型 Sb ドーパントの観察例などがある¹⁴⁾。我々は LED 用蛍光体として実用化が進む β -SiAlON 中の Eu ドーパントの観察を試みた¹³⁾。平均組成は $\text{Eu}_{0.003}\text{Si}_{0.414}\text{Al}_{0.013}\text{O}_{0.004}\text{N}_{0.565}$ で β - Si_3N_4 と同じ結晶構造をもち、c 軸に沿って直径 0.5 nm 程度のトンネルがある。高い SN 比で BF および ADF 像を観察した結果を図 1 に示す。同時に計測した BF 像にはドーパントのコントラストは全く認められないが、ADF 像にはトンネルに Eu と思われるコントラストが観察された。

シミュレーションを用いて定量的にコントラストを解析するためには、対物レンズの焦点や試料膜厚を同定する必要がある。対物レンズの焦点は、ADF 像と incoherent imaging 近似、および Maximum Entropy (ME) アルゴリズムに基づく deconvolution (HREM Research Inc., DeconvHAADF) の解析から求められる。実験結果を焦点の異なるプローブ関数の計算結果を使って、ME deconvolution し、同じ収束条件で計算された deconvolution 結果とプローブ関数から残差像を求める。残差がランダムなノイズでかつ小さければ、そのプローブ関数を与える焦点が実験時の値であると推定できる¹²⁾。残差像のフーリエ変換から周波数特性を見ることにより、仮定したプローブ形状では再現しにくい周波数成分が確認できる。例えば図 2 (c) に示した残差像では、最適焦点 (38 nm) よりも不足焦点側では高周波成分が、過焦点側では低周波成分が残差として残っている。この球面収差補正装置を使っていない観察例では有限の球面収差係数 (0.57 mm) のため、最適焦点前後でプローブ形状が異なる。これらのことからプローブ形状に強く依存した ADF 像が得られていることが分かる。なお、試料が厚い場合には徐々に incoherent imaging 近似が成り立たなくなり、この方法による焦点の決定は困難になると思われるが、30 nm 程度の試料の場合でも推定できている¹²⁾。

試料の膜厚は、BF 像のコントラストから推定できる。BF 像と類似の高分解能 TEM では、膜厚と焦点を両方変えたシ

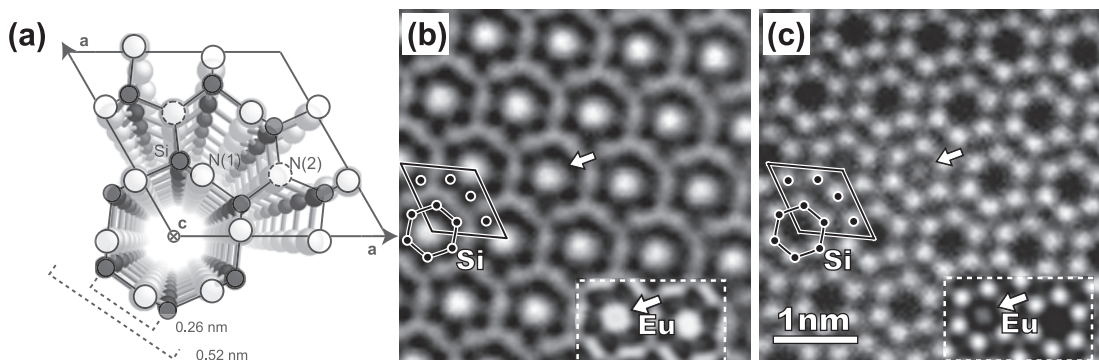


図 1 β -SiAlON の STEM による観察結果。(a) 結晶構造、(b) BF 像および (c) ADF 像。点線枠中はシミュレーション結果。

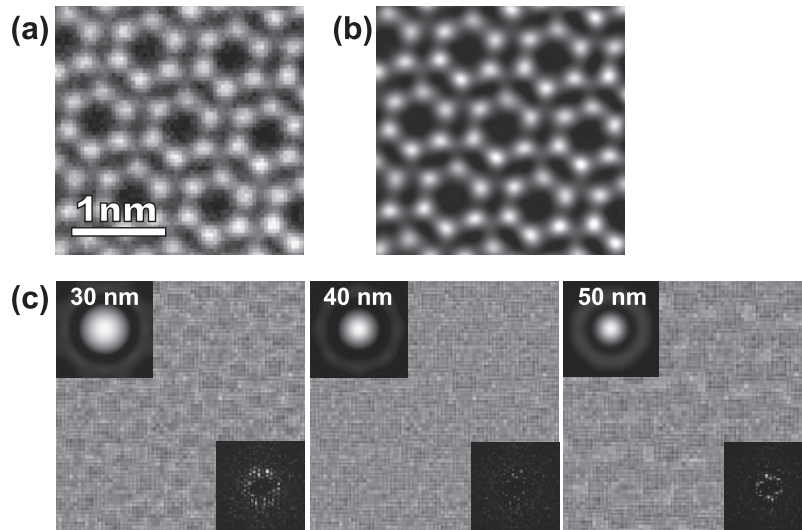


図2 Maximum-entropy アルゴリズムによる ADF 像の deconvolution と焦点の推定. (a) は ADF 像の実験結果, (b) は deconvolution 結果の一例, (c) は実験像から deconvolution 結果とプローブ関数との convolution 像を引いた残差像. プローブ関数を計算する焦点を 30, 40 (ほぼ最適焦点), 50 nm (全て underfocus) と変えた. (c) の挿入図は左上が deconvolution に用いたプローブ関数 (計算値) で, 右下が残差像のフーリエ変換図形.

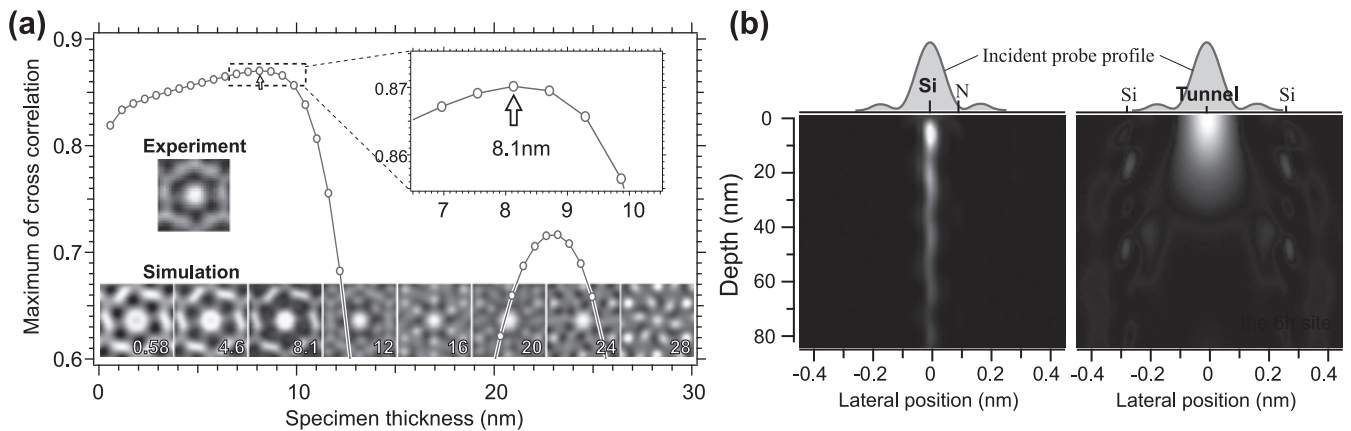


図3 (a) β - Si_3N_4 の BF 像コントラストの実験とシミュレーションとの比較(シミュレーション像右下の数字は膜厚 (nm)). (b) 入射電子のチャンネルングの計算結果.

シミュレーション結果の中から実験結果と一致するものを選びなくてはならないが, BF 像と ADF 像を同時に計測できる STEM の場合には対物レンズの焦点は ADF 像で求められるので, 未知のパラメータは膜厚だけである. シミュレーションで膜厚を変えたものと, 実験結果との相互相関を計算して, 最も高い相互相関を示すものが実験時の膜厚と推定できる (図 3 (a)). BF 像は膜厚が厚くなるとコントラストの反転を起こすが, 同時に ADF 像を取っているため原子位置を見誤ることが無く, 膜厚の同定はロバストであると言える¹²⁾.

図 3 (a) に示すように, この場合試料膜厚がわずか 8 nm であるのには理由がある. まず, Eu 単原子のコントラストを検出するには, 母結晶の信号量を下げなくてはならない. それに加え, Eu ドープメントが置換型ではなく侵入型であることに注意が必要である. 図 3 (b) に Si 位置とトンネル位置に入射電子の伝搬の計算結果を示す. 原子コラムに入射した電子は, 一般に原子コラムに沿って伝搬する(チャ

ンネルング). 伝搬中の電子の半値幅は, 入射電子 (図 3 (b) の上部) よりも細くなる. 本分析においての問題は, トンネル位置に電子を入射した場合, チャンネルングが起きずにプローブ到達深度が 10 nm 程度になる点にある. トンネル内のプローブ到達深度よりも深い位置に挿入された Eu 原子は計測にかからないことになるため, それよりも薄い試料で計測する必要がある. 入射電子の走査位置によって伝搬が変わることは, 装置関数が走査位置に依存していることになり, incoherent imaging 近似の前提が崩れていることになる.

4. 高精度計測による原子位置の測定

ADF 像では原子コラムは輝点として観察される. 十分に SN 比が高く歪みが無い像であれば, その輝点の位置は高精度に決定できる. 以下ではイオン半径の違いによる 10 pm オーダーの原子変位を計測した例を示す. A サイト (Tb, Ba) が規則配列したペロブスカイト構造 (ABO_3) を有する

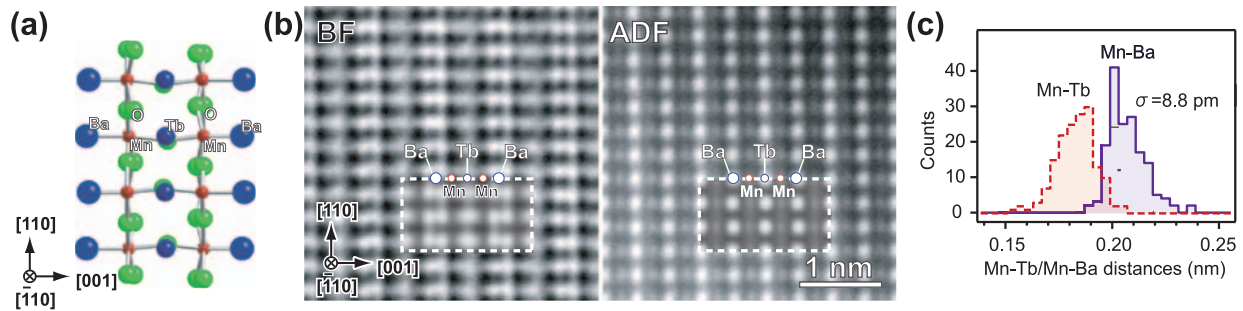


図4 $Tb_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ の観察結果. (a) 結晶構造, (b) BF 像および ADF 像とシミュレーション (点線枠内), (c) カチオンの原子間距離のヒストグラム.

$Tb_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ では, Tb と Ba のイオン半径の違いによって, Mn 原子位置がわずかに Tb 方向にずれる (図 4 (a)). BF 像および ADF 像を図 4 (b) に示す. シミュレーション (図 4 (b) 中点線枠内) のためのパラメーター (焦点や膜厚) は上述の様に ADF 像と BF 像より決定した.

ADF 像において, すべての金属元素が輝点として観察できることから, Mn-Ba および Mn-Tb 間の距離 (輝点間の距離) を計測したところ, 前者が平均して 24 pm 長いことが分かった (図 4 (c)). この実験では球面収差補正装置は使っていないので, プローブ径は 0.1 nm (半値幅, 計算値) であるが, 計測値の標準偏差 σ は 9 pm 以下であり, 24 pm の違いが計測できる. SN 比を向上させたことにより, 輝点位置の計測精度が向上し, イオン半径の違いに起因する原子コラム位置の変位を検出することができた.

以上のような解析により高精度 (high precision) に計測できた輝点の位置は, 正確 (high accuracy) に原子位置に対応しているのであろうか. ADF 像で観察される輝点の位置を, 試料膜厚に対してプロットしたマルチスライスシミュレーション結果を図 5 に示す. 基本的には膜厚が変化しても原子の位置は輝点として観察できるが, 輝点位置はピコメートルオーダーで変化する. 厚膜試料で輝点の位置が原子コラムの位置からずれていくことは他の結晶でも見られる一般的な現象である¹²⁾. Incoherent imaging 近似は優れた近似である

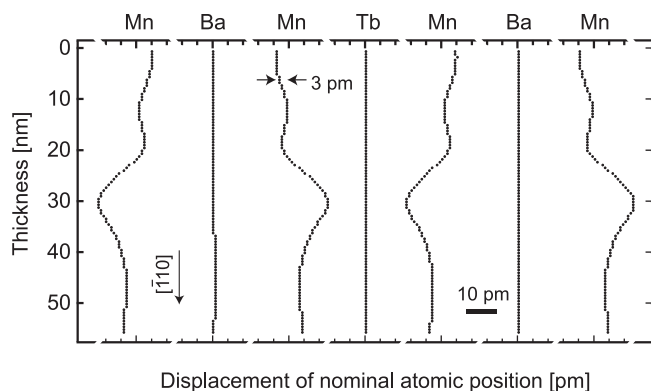


図5 $Tb_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ の ADF 像中の輝点位置の膜厚依存性 (シミュレーション).

が, ピコメートルオーダーの解釈には使うことができず, シミュレーションが不可欠である. なお本稿では割愛するが, 晶帯軸から試料をわずかに傾斜させて観察すると, 原子列毎に輝点の位置のずれ量が異なり, 結果的に結晶の対称性が異なって見えることがある¹⁵⁾.

5. Spatially-resolved diffractometry¹⁶⁾

STEM を用いて入射電子を 2 次元走査 (x, y) しながら電子回折図形 $I(u, v)$ を取得することにより, 4 次元データ $I(x, y, u, v)$ が取得できる. この手法を本稿では spatially-resolved diffractometry と呼ぶ. 実験後に 4 次元データを使って, ADF 検出器や BF 検出器の条件を再設定して STEM 像を再構成でき, コントラストを詳細に議論できる^{16,17)}. 例えば一つの 4 次元データから, BF 像や ADF 像だけでなく, Annular Bright Field (ABF) 像や, low-angle の ADF 像などを再構成して観察できる. $SrTiO_3$ を使った我々の実験結果では¹⁶⁾, LAADF 像よりも HAADF 像が高い元素識別能を示すことや, 最適な BF 検出角の設定などさまざまなことが明らかになった.

ADF 像は TDS 散乱を利用した incoherent な結像法と考えられるが, 他方, 弾性散乱強度を ADF 検出器の範囲で積分しても同様の結像が実現されるとの報告¹⁸⁾がある. ADF 像の主たる強度が弾性散乱によるものであるとすると, 環状検出を行わなければ BF 像と同様に coherent imaging になることが予想される. 言い換えれば, 高分解能 STEM において小さな検出立体角で観察した DF 像は, (相反定理によれば) 平行照射条件の TEM において大きな対物絞りで観察した DF 像に相当し, 回折波どうしの干渉縞が観察されることになる. ADF 像観察において「環状」に検出することは非可干渉性を与えるための必要条件なのであろうか. 我々は spatially-resolved diffractometry による結果を利用し, 小さな検出立体角を設定して DF 像を観察した. 図 6 に示すように電子回折図形 (a) のごく小さな領域 (b) の強度で DF 像を構成しても, 散乱角度が大きな場合には原子コラムが観察される (図 6 (b)). これは環状検出が非可干渉性を与えるための必要条件ではないことを示している.

さらに我々は, 暗視野像検出器の回転角 (azimuthal angle)

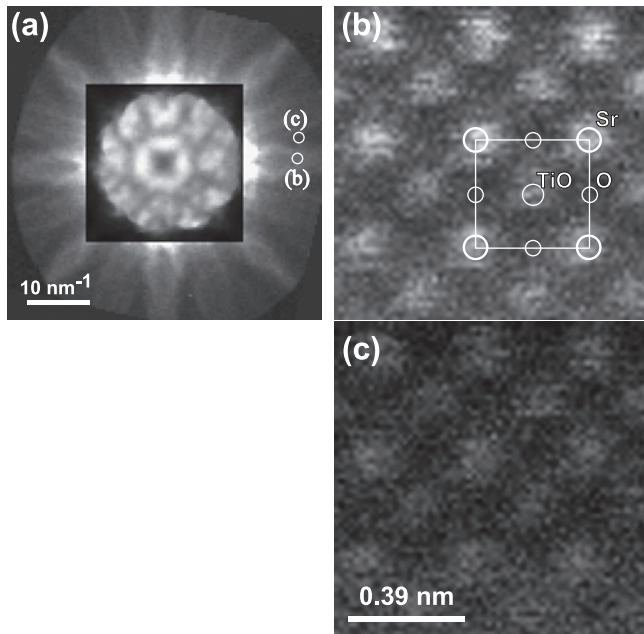


図6 Spatially-resolved diffractometry による SrTiO₃ の観察結果. (a) 入射電子を Sr コラムに置いたときの電子回折図形. 中央部分は強度表示を変えている. (b) 菊地バンド上で取り込み角度を小さくした DF 像, (c) 菊地バンドから取り込み角度をずらした DF 像.

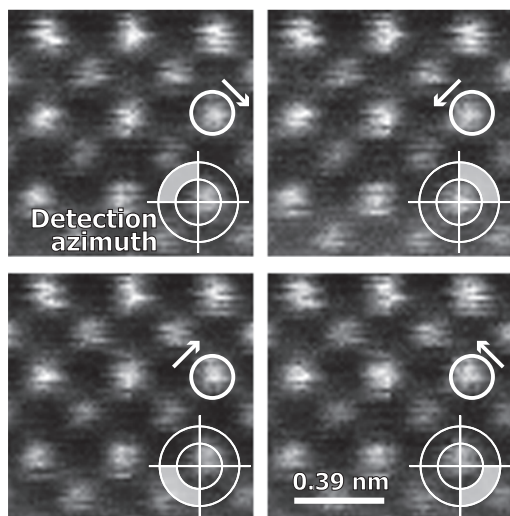


図7 Spatially-resolved diffractometry により4分割暗視野検出器を模擬して構成した DF 像. 右下の挿入図は検出立体角を模式的に示したもの. 丸印は輝点の位置をわかりやすくするため全画像の同じ位置に描いたもので, 矢印は輝点の相対的なずれの向きを示す.

を変えることにより, DF 像の輝点位置がピコメートルオーダーでシフトすることを新たに見いだした. ここでは4分割検出器を模擬し, 検出回転角範囲の異なる4つの DF 像を示す(図7). 矢印はそれぞれの DF 像の輝点のシフトした方向を示している. 詳細な解析の結果, 検出器の位置と反対側に輝点位置が 20 pm シフトしていることが分かった. この実験結果は Rutherford scattering で定性的に理解できる. す

なわち, 粒子的な Rutherford scattering の描像では, 原子近傍を通過した電子は, 原子核からの引力により散乱される. 例えば右側に高角度で散乱された電子は, 原子の左側近傍を通過したと考えられるので, 輝点位置が暗視野像検出器とは正反対の方向にずれたように観察されるわけである¹⁶⁾. なお一般の電子顕微鏡装置の場合, TEM/STEM 像に対して電子回折図形は 180 度回転しているように見える場合が多いので, 実験結果の解析には注意が必要である.

STEM 像を環状検出器ではなく, 領域分けされた検出器を使って観察し, より多くの情報を取り出そうとする試みは従来から行われており¹⁹⁾, 最近も成果を上げている^{20,21)}. Spatially-resolved diffractometry はその究極に位置づけられる. Spatially-resolved diffractometry は計測時間がかかるなど実験技術上の課題は多いが, 高速高感度の画像検出器と組み合わせられれば, より実用的な手法になると思われる. STEM の像観察は, まだまだ可能性を秘めていると著者は考えている.

6. まとめ

STEM による結晶構造解析について, 高感度や高精度に計測した結果を紹介した. 特に incoherent imaging 近似についてその有効性と共に, 限界についても指摘した. X 線回折や収束電子回折による結晶構造解析に対して, STEM 像を使った結晶構造の観察は精度や定量性では比べるべくも無いが, 局所領域の計測手法としては有効である. 目的とする原子コラムが輝点として観察できるのであれば, 球面収差補正装置なしでも計測位置精度を上げることが可能である. 球面収差補正装置は開口率を大きくできる装置であり, 良いか悪いかは別として焦点深度が浅くなる副作用があることも指摘したい.

STEM 像に関する研究は古くは Crewe の単原子の観察²²⁾ や上述の HAADF 像などの海外の先駆的な研究があるが, ABF 像観察^{23,24)} やデルタコレクター⁸⁾ など日本が先駆けた研究もある. STEM による最近の研究例をカバーするものとして Pennycook らによる書籍が 2011 年に刊行された⁴⁾. 田中信夫らによる書籍の出版も予定されているので, 参考にさせていただきたい.

謝 辞

本研究を進めるにあたり, ご指導ご協力頂いた次の先生方(順不同, 敬称略)に感謝いたします: 広崎尚登, 解榮軍, 斎藤光浩, 桑原英樹, 赤星大介, 末永和知, 松井良夫, 長井拓郎, 倉嶋敬次, 肖英紀, 吉村巧己, 治田充貴, 石塚和夫. 本研究の一部は, JST (研究加速), 科学研究補助金, および文部科学省ナノネット事業の一環として行われました.

文 献

- 1) Cowley, J.M.: *Appl. Phys. Lett.*, 15, 58-59 (1969)
- 2) Howie, A.: *Journal of Microscopy-Oxford*, 117, 11-23 (1979)

- 3) Pennycook, S.J. and Jesson, D.E.: *Ultramicrosc.*, **37**, 14–38 (1991)
- 4) Pennycook, S.J. and Nellist, P.D.: *Scanning Transmission Electron Microscopy, Imaging and Analysis*, Springer, New York (2011)
- 5) Pennycook, S.J. and Nellist, P. D.: in Rickerby, D.G., Valdre, G., Valdre, U. (Eds.), *Z-contrast scanning transmission electron microscopy*, Kluwer Academic Publishers, London (1999)
- 6) Ishizuka, K.: *Ultramicrosc.*, **90**, 71–83 (2002)
- 7) Sawada, H., Tanishiro, Y., Ohashi, N., Tomita, T., Hosokawa, F., Kaneyama, T., Kondo, Y. and Takayanagi, K.: *J. Electron Microsc.*, **58**, 357–361 (2009)
- 8) Sawada, H., Sasaki, T., Hosokawa, F., Yuasa, S., Terao, M., Kawazoe, M., Nakamichi, T., Kaneyama, T., Kondo, Y., Kimoto, K. and Suenaga, K.: *J. Electron Microsc.*, **58**, 341–347 (2009)
- 9) Muller, D.A. and Grazul, J.: *J. Electron Microsc.*, **50**, 219–226 (2001)
- 10) Kimoto, K., Nakamura, K., Aizawa, S., Isakozawa, S. and Matsui, Y.: *J. Electron Microsc.*, **56**, 17–20 (2007)
- 11) Saito, M., Kimoto, K., Nagai, T., Fukushima, S., Akahoshi, D., Kuwahara, H., Matsui, Y. and Ishizuka, K.: *J. Electron Microsc.*, **58**, 131–136 (2009)
- 12) Kimoto, K., Asaka, T., Yu, X., Nagai, T., Matsui, Y. and Ishizuka, K.: *Ultramicrosc.*, **110**, 778–782 (2010)
- 13) Kimoto, K., Xie, R.J., Matsui, Y., Ishizuka, K. and Hirosaki, N.: *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 041908 (3pages) (2009)
- 14) Voyles, P.M., Muller, D.A., Grazul, J.L., Citrin, P.H. and Gossmann, H.J.L.: *Nature*, **416**, 826–829 (2002)
- 15) So, Y. and Kimoto, K.: *J. Electron Microsc.*, in print (doi: 10.1093/jmicro/dfs045) (2012)
- 16) Kimoto, K. and Ishizuka, K.: *Ultramicrosc.*, **111**, 1111–1116 (2011)
- 17) Saitoh, K., Tatara, Y. and Tanaka, N.: *J. Electron Microsc.*, **59**, 387–394 (2010)
- 18) Nellist, P.D. and Pennycook, S.J.: *Ultramicrosc.*, **78**, 111–124 (1999)
- 19) Haider, M., Epstein, A., Jarron, P. and Boulin, C.: *Ultramicrosc.*, **54**, 41–59 (1994)
- 20) 田屋昌樹, 生田 孝, 齊藤秀一, 小粥啓子, 田中武雄, 高井義造 : 日本顕微鏡学会第 61 回学術講演会予稿集, p. 52 (2005)
- 21) Shibata, N., Kohno, Y., Findlay, S.D., Sawada, H., Kondo, Y. and Ikuhara, Y.: *J. Electron Microsc.*, **59**, 473–479 (2010)
- 22) Crewe, A.V., Wall, J. and Langmore, J.: *Science*, **168**, 1338–1340 (1970)
- 23) Findlay, S.D., Shibata, N., Sawada, H., Okunishi, E., Kondo, Y., Yamamoto, T. and Ikuhara, Y.: *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 3 (2009)
- 24) 柴田直哉, フィンドレイ スコット, 幾原雄一 : 顕微鏡, **46**, 55–60 (2011)