

高分解能電子顕微鏡像のシミュレーション Image Simulation for High-Resolution Electron Microscopy

石 塚 和 夫
Kazuo Ishizuka

HREM Research Inc.

要 旨 高分解能電子顕微鏡には透過型電子顕微鏡 (CTEM) と走査型透過型電子顕微鏡 (STEM) がある。現在、どちらのタイプの電子顕微鏡でも最適な条件では原子コラムの並びが観察できる。しかし、電子顕微鏡像から推定された原子構造が正しいこと確認するにはシミュレーションが必要になる。試料の構造情報と顕微鏡の結像情報をシミュレーションプログラムに与えれば、顕微鏡像が表示されるが、CTEMとSTEMでは顕微鏡像に寄与する信号が異なり、電子レンズの効果も異なる。表示された結果を正しく評価するにはシミュレーションの基本的な考え方やアルゴリズムの大枠を理解しておく必要がある。本解説ではマルチスライス法による高分解能電顕像のシミュレーションの基礎的な考え方、特に弾性散乱、熱散漫散乱の計算方法および部分干渉性の取り扱いについて説明する。

キーワード：電子顕微鏡法、シミュレーション、マルチスライス法、熱散漫散乱、部分干渉性

1. はじめに

高分解能電子顕微鏡には透過型電子顕微鏡 (CTEM) と走査型透過型電子顕微鏡 (STEM) がある。現在、どちらのタイプの電子顕微鏡でも最適な条件では原子コラムの並びが観察できる。しかし、電子顕微鏡では電子レンズの収差が大きいこと、さらに電子線の相互作用 (散乱) が大きいこと、高分解能電子顕微鏡像と原子構造との関係は単純ではない。このため、電子顕微鏡像から推定された原子構造が正しいこと確認するには、多くの場合、シミュレーションが必要になる。

CTEM では平面照射された試料下面の電子波をレンズで結像するので、試料による弾性散乱を正確に取り扱おうとともに、レンズの収差の取り扱いが重要である。これに対し、STEM では電子レンズにより収束された電子プローブを試料上で走査し、各走査点からの散乱される電子を用いて走査像を形成する。特に、高分解能 STEM では熱散漫散乱された電子の寄与を考える必要がある。このように、CTEM と STEM では顕微鏡像に寄与する信号が異なり、電子レンズの効果も異なる。しかし、ユーザーがシミュレーションプログラムに与える情報は、CTEM の場合でも STEM の場合でも、試料の構造情報と顕微鏡の結像情報である。このような情報をプログラムに与えさえすれば、顕微鏡像が表示されるが、表示された結果を正しく評価するにはシミュレーションの基本的な考え方やアルゴリズムの大枠を理解しておく必要がある。本解説ではマルチスライス法による高分解能電顕像のシ

ミュレーションの基礎的な考え方を説明する。

まず、CTEM での結像の概略図を図 1 (a) に示す。CTEM では照明ムラ抑えるために、平行照明 (ケーラー照明 Kohler illumination)¹⁾ が用いられ、試料は平面波で照射される。そして、試料下面に達した電子波が電子レンズにより像面で結像される。電子源は完全に単色ではなく、また、完全な平行照明でもないため、それらの効果を取り入れる必要がある。このため、CTEM 像のシミュレーションでは次のような処理を行っている：

- C1: 入射電子線の試料による弾性散乱の計算 (試料下面での電子波の計算)
- C2: 試料下面の電子波の電子レンズによる結像の計算
- C3: 電子源の結像に於ける効果の考慮 (非単色性、非平行性の取扱)

次に、STEM での結像の概略図を図 1 (b) に示す。STEM では光源 S の像がプローブとして試料上に形成される (すなわち、STEM では臨界照明 Critical Illumination¹⁾ が用いられる)。このプローブは試料により散乱され、散乱された電子のうち、検出器に到達した電子がその点における画像信号となる。STEM 像の場合には、検出器の位置、形状により明視野法 (BF)、暗視野法 (DF)、高角環状暗視野法 (HA-ADF) や環境明視野法 (ABF) などの種々の結像法がある。いずれの結像法においても、検出器に到達する弾性散乱強度と TDS 散乱強度を考慮する必要がある。さらに、電子源は完全に単色ではなく、また、点光源でもないため、それらの効果を取り入れる必要がある。このため、STEM 像のシミュレーションでは次のような処理を行っている：

- S1: 電子レンズによる試料面におけるプローブの計算

〒355-0055 埼玉県東松山市松風台 14-48

E-mail: ishizuka@hremresearch.com

2015 年 1 月 19 日受付

S2: 入射プローブの試料による弾性散乱, 熱散漫散乱の計算
 S3: 電子源の結像に於ける効果の考慮 (非単色性, 光源径の取扱)

以下に, 個々の取扱について簡単に説明する.

2. レンズの働き

レンズ作用については光学顕微鏡と大きな違いはない. STEM では図 1 (b) に示すように, 点光源を試料上に結像する. 理想的なレンズでは, 物面上の点光源は像面上の 1 点に結像される. しかし, レンズに収差があると, この点像はぼけて広がることになる. 最近までは球面収差が補正できなかったため, 球面収差により分解能が制限されていたが, 球面収差補正器の出現により, 3 次の球面収差が分解能を制限することはなくなった.

CTEM では図 1 (a) に示すように, 物面上の各点を像面上の各点に結像する. 理想的なレンズでは, 物面上の各点は像面上の 1 点に結像される. しかし, レンズに収差があると, STEM の場合と同様に, この点像はぼけて広がることになり, 最近までは 3 次の球面収差が分解能を制限していた. ここで, 光軸近傍の物点の結像に限定すると, 各方向に散乱された波は同じ収差を受けると近似できる (近軸領域近似). 同じ方向に平行に散乱された波はレンズの (後) 焦点面上 (BFP) の一点に集まるので, 収差は焦点面の座標の関数として表現することができる.

Abbe の再回折理論¹⁾によれば, レンズによる結像は 2 回のフーリエ変換 (FT_1 と FT_1) で表される (図 1 (a)). まず, 各方向への散乱は, 散乱が弱い場合には, 散乱体分布のフーリエ変換 (FT_1) で表される. つぎに, 後焦点面から像面への伝播は 2 回目のフーリエ変換 (FT_2) で表される. 計算機内ではレンズの作用は Abbe の再回折理論により取り扱われる. すなわち, まず, 各方向に散乱される波を次節で述べる方法で計算し, 次に, 後焦点面の収差を作用させた波をフーリエ変換して, 像面での (複素) 振幅をもとめ, その強度として像を計算する.

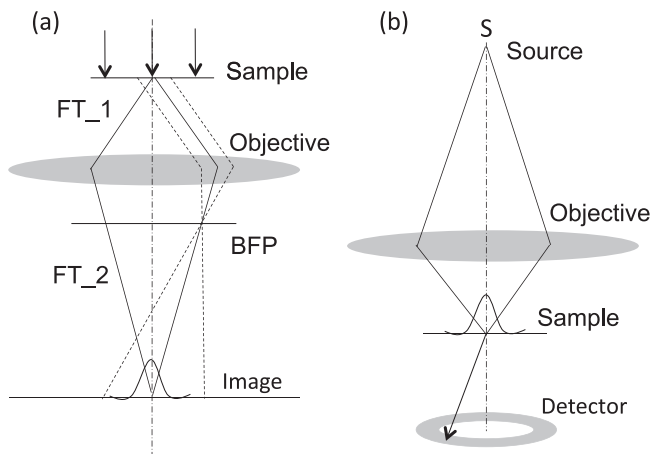


図 1 (a) CTEM および (b) STEM における結像の概略図

3. 物体との相互作用 (散乱) の取り扱い

電子線と物質との相互作用はシュレディンガー方程式で表されることは言うまでもないが, ここでは物質波としての電子を考えてみる. 加速電圧 E で加速された電子の波数は, 静電ポテンシャル V の物質内では以下のように与えられる: $k_m(r) = \sqrt{2me(E+V(r))/\hbar^2}$. 物質内では通常 $V > 0$ であり, 波数は真空中よりも大きくなり, 波長は真空中よりも短くなる ($\lambda_m < \lambda$). 例えば, 孤立原子を電子が通過する場合には, 電子波の波面は図 2 のようになるであろう²⁾. 電子線は波面 (等位相面) に垂直に進むので, 電子線は原子後方で収束され, 孤立原子は凸レンズ (ガラス玉) のように作用することになる.

このように, 光学において透明な物質が位相物体として近似できるように, 孤立原子は電子線に対して位相物体として記述できる. しかし, 電子線の波長が試料構造の変動よりも小さいので, 試料を均質なものと取り扱うことはできず, 試料構造による回折 (弾性散乱) が重要となる. 高分解能電顕で対象となる結晶では, この弾性散乱はブラッグ回折を与える. しかし, このブラッグ回折は STEM で使用するような高角になると急激に減衰し, 高角では散漫散乱が優位になる. この散漫散乱は原子位置が熱的に変動した試料による散乱なので, 熱散漫散乱と呼ばれる. 高分解能 STEM 法である高角環状暗視野像 (HA-ADF 像) では熱散漫散乱の推定が重要となる.

3.1 弾性散乱の計算

今まで見てきたように, 孤立原子は電子線に対してガラス玉 (位相物体) のように振る舞うが, 原子集合体では個々の原子による位相変化後の伝播により振幅も変化する. このため, 試料を薄いスライスに分割し, それぞれは位相物体として扱い, 各スライス間を伝播する電子波を順次考察することにより, 試料下面の波動関数を求めるのがマルチスライス法である^{3,4)}.

マルチスライス法では, 図 3 に示すように, 各スライス

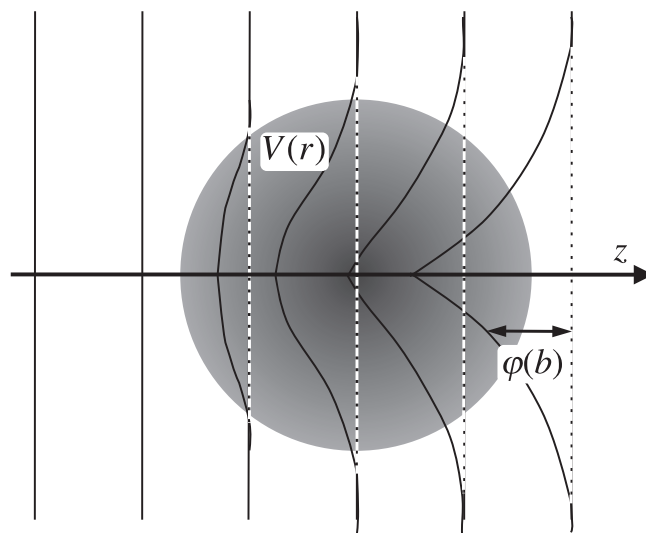


図 2 孤立原子と電子線との相互作用

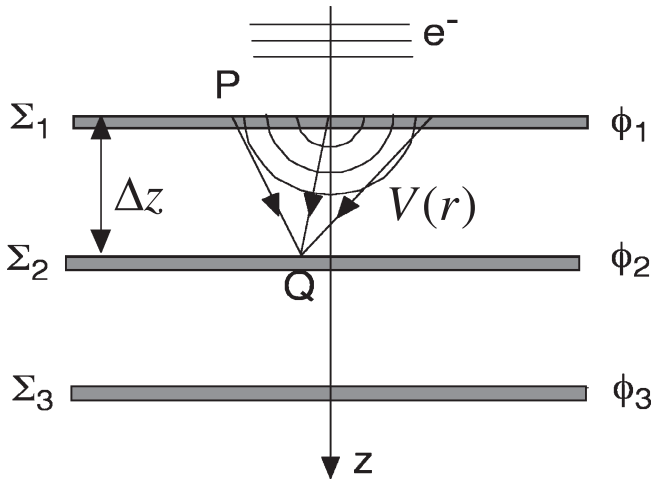


図3 マルチスライス法の概念図

の入射面からホイヘンスの二次波が発生し、静電ポテンシャル $V(r)$ による位相変化を受けながらスライスの出射面まで伝播すると考える。この位相変化はスライスが薄く、散乱角が小さければ、電子波の入射方向に沿った波数の積分で近似することが出来る。この近似のもとでは、各スライスでの散乱を静電ポテンシャルによる位相変化とスライス間の波の伝播として独立に取り扱う³⁾。すなわち、電子波の入射方向に沿った静電ポテンシャルによる位相変化を $q(b)$ 、波の伝播を表す伝播関数 (Propagator) を $p(b)$ とすれば、出射面の波動関数は以下のように記述できる：

$$\psi_{out}(b) = \int [\psi_{in}(b') \cdot q(b')] p(b-b') db' = [\psi_{in}(b) \cdot q(b)] \otimes p(b) \quad (3)$$

この積分はコンボリューション積分であり第2式のように簡潔に表わされる。関数 $q(b)$ は電子線の入射方向に沿った静電ポテンシャルによる位相変化を表しており、位相格子 (Phase-grating) と呼ばれている：

$$q(b) = \exp\left\{-i\sigma \int_{slice} V(b,z) dz\right\} \quad (4)$$

また、伝播関数は放物面波の近似のもとでは

$$p(b) = \frac{1}{\Delta z} \frac{1}{\lambda i} \exp\left\{ik \frac{b^2}{2\Delta z}\right\} \quad (5)$$

である。

マルチスライス法の基本式を逆空間 (フーリエ空間) で表現すると以下ようになる：

$$\Psi_{out}(g) = [\Psi_{in}(g) \otimes Q(g)] \cdot P(g) \quad (6)$$

ここで、次のフーリエ変換の性質： $FT[f(b) \otimes g(b)] = F(g) \cdot G(g)$ を用いた。このように、実空間でも逆空間でも多くの計算量を必要とするコンボリューション積分が現れる。マルチスライス法の一つである高速フーリエ変換マルチスライス法 (FFT

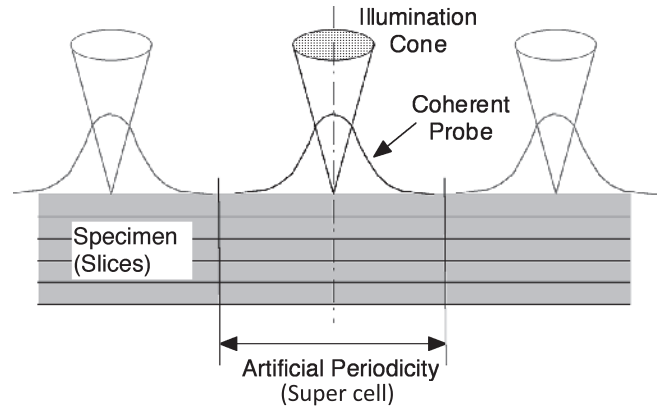


図4 マルチスライス法によるSTEM像シミュレーション

マルチスライス法) では、実空間と逆空間を行き来して計算を行うことにより、高速フーリエ変換を用いてコンボリューション積分を以下のように効率よく計算する⁴⁾：

$$\psi_{out}(b) = FT^{-1}\{FT[\psi_{in}(b) \cdot q(b)] \cdot P(g)\}$$

このようにフーリエ変換 FT 、逆フーリエ変換 FT^{-1} を行うので、計算に時間がかかるように思われるが、高速フーリエ変換を用いれば効率よくコンボリューション積分を求められることができる。FFT マルチスライス法の導入により大きな結晶モデルの計算も可能になった。また、界面、欠陥、微粒子などの非周期モデルの計算も大きな人工的の周期 (スーパーセル, super cell) を使用してシミュレーションが可能である。

マルチスライス法による高分解能STEM像のシミュレーションでは図4に示すように試料入射面にプローブを形成する。そして、各スライスでのプローブの伝播 (弾性散乱) を計算する。ここでフーリエ変換を用いた数値計算を行うに当たって、プローブが周期的に並んでいる人工的の周期 (スーパーセル) を仮定する。これから判るように、スーパーセルの大きさは隣のプローブの試料内での散乱の影響が無いように大きくしなければならない (通常、5 nm 以上にとられる)。

全体のSTEM像を得るためには各走査点で散乱強度を求めなければならないので、STEM像のシミュレーションではCTEM像に比べ膨大な計算を必要とする。マルチスライス法によるSTEM像のシミュレーションでは、計算時間は走査点の数 (結晶の場合は単位胞内) と試料の厚さに比例する。しかし、最近のコンピュータの進歩により、パーソナルコンピュータでもSTEM像の計算が可能になった。通常の格子定数の結晶試料の場合は数十分、大きな単位胞の場合で数時間である。

3.2 散漫散乱の計算

熱振動によるブラッグ回折 (弾性散乱) の減衰は温度因子による原子散乱因子の減衰として計算に取り入れられている。しかし、STEM-HAADF の場合には熱散漫散乱 (TDS: Thermal Diffuse Scattering) の散乱角分布を推定する必要がある。ここではTDS散乱強度の推定について述べる。TDSの推定には現在2つの方法が用いられている。1つはFrozen

phonon (Frozen Lattice) 法⁵⁾であり、他方は吸収ポテンシャル法⁶⁾である。

入射電子が試料を通過する時間は瞬時的なので、入射電子は熱振動により変位した原子位置のスナップショット (原子配置) を見ることになる。Frozen phonon法では、原子を瞬時凍らせた状態の弾性散乱を通常のマルチスライス法で計算し、多数の凍結された原子配置に対する計算結果を加算することで散漫散乱を計算する。この方法の利点としてTDS電子の多重散乱が取り扱えると言われている。しかし、この方法の難点は、計算そのものが弾性散乱で、弾性散乱電子と散漫散乱電子が同時に伝播するので、検出器上で強度を求めるときに両者の間の干渉が生じることである。この干渉項を消滅させるためには、多くの原子配置に対する散乱強度を加算する必要がある。また、多くの原子配置に対して計算した複素振幅を加算すれば、散漫散乱に対する複素振幅が消滅すると考えられる。すなわち、多くの原子配置に対する複素振幅を加算することにより弾性散乱 (ブラッグ回折) を求めることができる。そして、散漫散乱強度そのものを全散乱強度から弾性散乱強度を差し引くことで求めることも可能である⁷⁾。

一方、吸収ポテンシャル法⁶⁾では、まず、検出器に到達する熱散漫散乱電子による高角TDS原子散乱能を求める。そして、そのフーリエ変換として高角吸収ポテンシャル (High-angle absorption potential) を計算する。そして、この高角吸収ポテンシャルとその位置での電子分布との積として検出器に到達するTDS強度を推定する。特に、FFTマルチスライス法では、波動関数とそのフーリエ変換の両者が各スライスで求まるので、吸収ポテンシャル法に都合がよい。吸収ポテンシャル法では、弾性散乱電子とTDS電子の両者を区別して計算できる。この方法の問題点は、TDS電子は吸収されたとして、その後の計算には現れないので、TDS電子の多重散乱が取り扱えないことである。しかし、高分解能法で使用される試料厚さではFrozen phonon法と大きな差は生じないことが示されている⁸⁾。

4. 電子源の単色性、平行性の考慮 (部分干渉性の取り扱い)

光源が完全に単色で、点状 (平行照射) である理想的な場合は、干渉性の結像といわれる。しかし、実際の顕微鏡では電子源は完全に単色ではなく、また、点光源でもないため、部分干渉性の結像であるといわれる。CTEMとSTEMの場合で、この部分干渉性の原因は同じであるが、シミュレーションにおける取り扱いは両者で大きく異なる。

4.1 STEMにおける部分干渉性

STEMでは、図1(b)のように、光源の像がプローブとして試料上に形成されるが、このプローブ形状は、入射電子の各エネルギー (すなわち、対応するデフォーカス) により変化する。このため、各エネルギーの入射電子に対して散乱強度を計算する必要がある。さらに、加速電圧の変動、レンズ電流の変動等によりレンズの収束作用に違いが現れ、焦点距離が変化する、あるいはデフォーカス値が変化する。これらの効果は個々のデフォーカスに対するSTEM像をデフォー

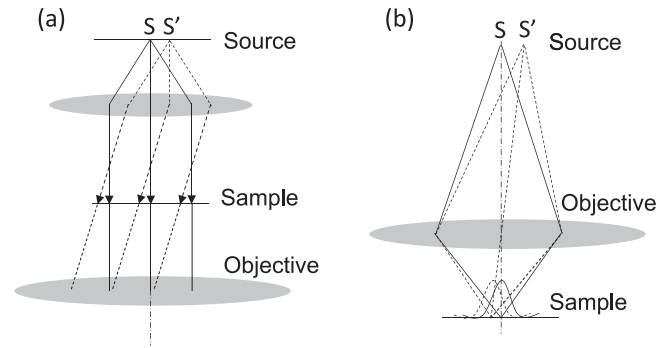


図5 (a) CTEMおよび(b) STEMにおける部分干渉性の取り扱い

カス分布で加重平均することにより考慮される。

一方、光源の大きさ (分布) は十分に小さく、軸外の光源点S' (図5(b)) によるプローブ形状 (破線で表示) に対する対物レンズの影響は無視できる (近軸領域近似)。また、シミュレーションにおける走査間隔は、通常、分解能に較べ十分に小さい。このため、光源の大きさの効果は計算されたSTEM像を光源の分布でコンボリューションすることにより近似的に取り入れられる。

これらの部分干渉性の取扱は収差補正により分解能が向上した場合には特に重要となる。光源像の広がり効果は光源の縮小率に依存するが、実験像はシミュレーション像をガウス関数等でぼかさないと一致しないことが示されている⁹⁾。しかし、試料面上での実効光源の大きさが分解能よりも十分に小さな場合は、光源径の効果は無視できる。また、分解能が高くなく、プローブ収束角が小さく、デフォーカスの広がりよりも焦点深度が十分に大きな場合は、非単色性の効果は無視できる。

4.2 CTEMにおける部分干渉性¹⁰⁾

CTEMでは、図1(a)のように、試料は平面波で照射され、入射電子のエネルギー幅は加速電圧に較べ充分小さいので、入射電子のエネルギーによる散乱への効果は無視される。しかし、異なるエネルギーの電子波に対する像面は有意に異なる。この効果はシミュレーションではデフォーカスの異なる像として取り扱われる。さらに、STEMと同様に、加速電圧の変動、レンズ電流の変動等によりレンズの収束作用に違いが現れる。すなわち、焦点距離が変化する、あるいはデフォーカス値が変化する。これらの効果は、同じ試料下面の電子波 (複素振幅) に対する、個々のデフォーカスにおけるCTEM像 (強度) をデフォーカス分布で加重平均することにより考慮される。

一方、ケーラー照明では軸外の光源点S'からの電子は異なる角度の平面波 (破線で表示) となり試料を照射することになる (図5(a))。しかし、光源の広がりによる照射の角度分布は非常に小さい (10^{-3} rad 以下) ので、通常、試料による散乱に対する電子線の入射方向の効果は無視している。しかし、図5(a)から判るように、入射方向が異なれば、同じ試料位置からの散乱波は対物レンズにより異なる収差を受

け、結像される像が有意に変化することになる。個々の入射方向は光源の異なる位置に対応するので、各入射方向は非干渉性と考えられる。すなわち、光源の広がり（非平行照射）の効果は、同じ試料下面の電子波（複素振幅）に対して、個々の入射方向に対応する CTEM 像（強度）を入射方向の分布で加重平均することにより考慮される。

各エネルギーおよび各入射方向に対する対物レンズの効果は収差関数で簡潔に表現されるので、部分干渉性を考えるには像強度のフーリエ変換を考えるのが好都合である。完全な可干渉の場合は像強度のフーリエ変換は以下ようになる：

$$I(g) = FT\left[|\psi_{im}(b)|^2\right] = \Psi_{im}(g) \otimes \Psi_{im}^*(-g) \\ = \int \Psi(g+g')\Psi^*(g')H(g+g',z)H(g',z)dg' \quad (13)$$

ここで、 H は収差関数である。フーリエ変換は線形演算なので、実際の電子顕微鏡像のフーリエ変換は電子線の各入射方向、各デフォーカスでの像強度のフーリエ変換を加算すればよい。入射方向の分布を $s(g)$ 、デフォーカスの分布を $f(z)$ すると、顕微鏡像強度のフーリエ変換は

$$I(g) = \int I(g;g'',z)s(g'')f(z)dg''dz \\ \approx \int \Psi(g+g')\Psi^*(g')T(g+g',g')dg' \quad (14)$$

と表すことができる。ここで T は相互透過係数 (Transmission Cross-Coefficient: TCC) と呼ばれ、以下のように定義される：

$$T(g+g',g') \\ = \int H(g+g'+g'',z+z'')H^*(g'+g'',z+z'')s(g'')f(z'')dg''dz'' \quad (15)$$

すなわち、部分干渉性というのは $\Psi(g+g')$ と $\Psi^*(g')$ の間の干渉性が完全 ($T=1$) ではなく、部分的 ($|T| \leq 1$) であるという意味である。しかし、各入射方向、各デフォーカスでの像は完全に非干渉的である。

ここで、透過波を含む項と回折波の積の項に分けると以下のようになる：

$$I(g) = \Psi(g)\Psi^*(0)T(g,0) + \Psi(0)\Psi^*(-g)T(0,-g) \\ + \sum_{g' \neq 0, -g} \Psi(g+g')\Psi^*(g')T(g+g',g')$$

最初の項 ($g'=0$) は、回折波 g と透過波の干渉によって空間周波数 g の格子縞が生じることを示している。第 2 項はその複素共役項に対応する。第 3 項は空間周波数 g の格子縞は回折波 $g+g'$ と回折波 g' の干渉によっても生じるということを表している。試料が厚い場合や、消滅反射がある場合には回折波同士の干渉による格子縞が現れることもあるので注意が必要である。

相互透過係数の積分 (式 15) を行うには各入射方向、各デフォーカスでの収差関数を考慮しなければならない。入射

方向の変化は小さいとすると、各入射方向、各デフォーカスでの収差関数 χ は以下のように近似される (デフォーカスに関しては線形なので近似は入っていない)：

$$\chi(g+g',z+z') \approx \chi(g,z) + \nabla\chi(g,z) \cdot g' + \left(\frac{1}{2}\lambda g^2\right)z' \quad (16)$$

線形結像の場合は透過波との干渉項が観察像を与えるので、観察像のフーリエ変換は以下ようになる：

$$I(g) = \delta(g) + 2\Phi(g) \exp\{2\pi\chi_o(g)\} \\ \cdot A(g) \sin\{2\pi\chi_e(g)\} E_s(g,z) E_f(g) \quad (17)$$

ここで、 χ_o および χ_e は収差関数の奇関数および偶関数部分である。 E_s および E_f は $\sin\{2\pi\chi_e(g)\}$ の減衰を表すもので、それぞれ平行性および単色性 (色収差) 依存する包絡関数 (Envelope function) と呼ばれている。入射方向の分布、デフォーカスの分布にガウス関数を仮定すると、積分は g または z に関するフーリエ変換になるので、 E_s および E_f は以下のようにガウス関数で与えられる：

$$E_s(g,z) = \exp\left\{-\left(\pi q_0\right)^2 \left(\nabla\chi(g,z)\right)^2\right\} \\ = \exp\left\{-\left(\pi\alpha_0\right)^2 \left(C_s\lambda^2 g^2 + z\right)^2 g^2\right\} \quad (18)$$

$$E_f(g) = \exp\left\{-\left(\pi\Delta\right)^2 \left(\frac{1}{2}\lambda g^2\right)^2\right\} \quad (19)$$

ここで、 q_0 、 Δ はそれぞれガウス関数の分布の幅 ($1/e$ 値) を表す係数である。これらの包絡関数により高周波の情報が有意に伝達される範囲を情報限界という。

5. まとめ

現在、高分解能電子顕微鏡像のシミュレーションは市販ソフトにより誰でも試みる事が可能である。しかし、通常のソフトウェアと同じく、入力データがよほどおかしくない限り、何かの結果を返してくれる。このため、それぞれのパラメータの意味を良く理解した上で、プログラムを使用すべきである。本稿がこれからシミュレーションを始める人の手助けになれば幸いである。

文 献

- 1) Born, M. and Wolf, E.: Principles of Optics, Springer-Verlag (1970)
- 2) Reimer, L.: Transmission Electron Microscopy, Springer-Verlag (1984)
- 3) Goodman, P. and Moodie, A.F.: *Acta Cryst.*, A30, 280-290 (1974)
- 4) Ishizuka, K. and Uyeda, N.: *Acta Cryst.*, A33, 740-749 (1977)
- 5) Loane, R.F., Xu, P. and Silcox, J.: *Acta Cryst.*, A47, 267-278 (1991)
- 6) Ishizuka, K.: *Ultramicroscopy*, 90, 71-83 (2002)
- 7) Forbes, B.D., Martin, A.V., Findlay, S.D., D'Alfonso, A.J. and Allen, L.J.: *Phys. Rev. B*, 82, 104103 (2010)
- 8) Findlay, S.D., Allen, L.J., Oxley, M.P. and Rossouw, C.J.: *Ultramicroscopy*, 96, 65-81 (2003)
- 9) LeBeau, J.M., Findlay, S.D., Allen, L.J. and Stemmer, S.: *Phys. Rev. Lett.*, 100, 206101 (2008)
- 10) Ishizuka, K.: *Ultramicroscopy*, 5, 55-65 (1980)