

STEM 像の解釈 (II)

Principles of High Resolution STEM Images (II)

山崎 貴司^a, 渡辺 和人^b

Takashi Yamazaki and Kazuto Watanabe

^a東京理科大学理学部第一部物理学科^b東京都立産業技術高等専門学校

要旨 高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF STEM) 像は電子線の干渉性や輝度, 収束性および装置の安定性の向上によって高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) 像と同等の空間分解能を得ている. 近年, 球面収差補正装置の登場によって収束性が飛躍的に向上したため, 分解能は sub-ångstrom に至った. しかしながら, 定量的局所構造解析の手法として HAADF STEM 法を利用するには, 白い点を原子柱の位置として像を解釈するだけでは不十分である. そこで, これから STEM を使って研究される方を対象に, 数式による記述を極力避け, STEM 像を理解するために必要不可欠なポイントの説明を通して本稿を著すことにした. なお, 今回の解説 II では主に bright-field STEM 像と球面収差補正した STEM 像を中心に行う.

キーワード: 走査透過型電子顕微鏡, 明視野走査透過型電子顕微鏡, 高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡, 球面収差補正装置, 局所構造解析

前回の講座では主に球面収差係数が 1 mm 程度の汎用装置における high-angle annular dark-field (HAADF) scanning transmission electron microscopy (STEM) 像を中心に解説を行った¹⁾. 今回は前回記述することができなかった bright-field (BF) STEM 像の解説と, 発展が著しい球面収差補正 STEM 像の解釈を中心に, 必要不可欠なポイントの説明を通して本稿を著す. なお, 章の構成やポイントは前稿から連続するように記述した.

4.3 BF STEM 像について

ポイント 6: 2 種類の BF STEM 像

BF STEM 像は比較的容易に取得できるが^{2,3)}, 検出器の取り込み角度によって 2 種類の像が報告されている⁴⁾. BF 検出器の取り込み角度を小さくして得られる BF STEM 像 (以下 low-angle (LA) BF STEM 像と呼ぶ) は近似的に相反定理によって high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) 像と同等と考えることができる^{2,5)}. そのため, 試料厚さや焦点外れ量によって像は複雑に変化し, コントラストの反転も生じる. すなわち, その像は結晶の投影像と一対一に対応するわけではない.

一方, 取り込み角度の大きい BF STEM 像 (以下 high-angle (HA) BF STEM 像と呼ぶ) では HRTEM 像との相反定理は成立しない. HABF STEM 像は BF 検出器の取り込み角度を入射収束ディスクと同程度に広く取ることによって得られ,

弾性散乱された強度の大部分を検出する. 入射プローブが原子柱の位置にある場合, fiber-optic 効果によって原子柱内に電子が局在しチャンネルリングをするため⁶⁾, 非弾性散乱が生じ易くなる. 一方, 入射プローブが原子間に位置すると, 電子は特定の原子柱に局在しない. その結果, 原子が散乱中心となる熱散漫散乱は弱くなり弾性散乱の強度を検出する HABF STEM 像では原子位置の強度が弱く原子間位置で強度が強くなる. つまり, 熱散漫散乱電子を直接検出するのが HAADF STEM 像ならば, 熱散漫散乱された電子の量を弾性散乱からの差分として検出するものが HABF STEM 像である.

図 1 (a)–(c) に同領域・同条件で撮影された Si(011) の LABF STEM 像 (BF 検出器の半角度: 3 mrad), HABF STEM 像 (BF 検出器の半角度: 18 mrad), HAADF STEM 像をそれぞれ示した. 図 1 (d)–(f) はそれぞれのノイズ除去像, 図 1 (g)–(i) にはそれぞれに対応した計算像を示してある. それぞれの像の右下にコントラストを反転させた像を挿入した. 各像はほぼ同条件で得られたにもかかわらず, LABF STEM 像と HABF STEM 像はコントラストが異なっている. また, HABF STEM 像は HAADF STEM 像の反転像である. HABF STEM 像と HAADF STEM 像は LABF STEM 像に比べて S/N が悪く像質が落ちる. 最近, 球面収差補正した STEM 装置を使った LABF STEM 像の成果が報告されている⁷⁾.

5. 球面収差補正 STEM 像について

5.1 球面収差補正について

ポイント 7: 分解能と S/N の向上

前稿のポイント 1 で述べたように球面収差補正した装置で

^b 〒140-0011 東京都品川区東大井 1 丁目 10-40

TEL: 03-3471-6331; FAX: 03-3471-6338

E-mail: watanabe@tokyo-tmct.ac.jp

2008 年 8 月 14 日受付

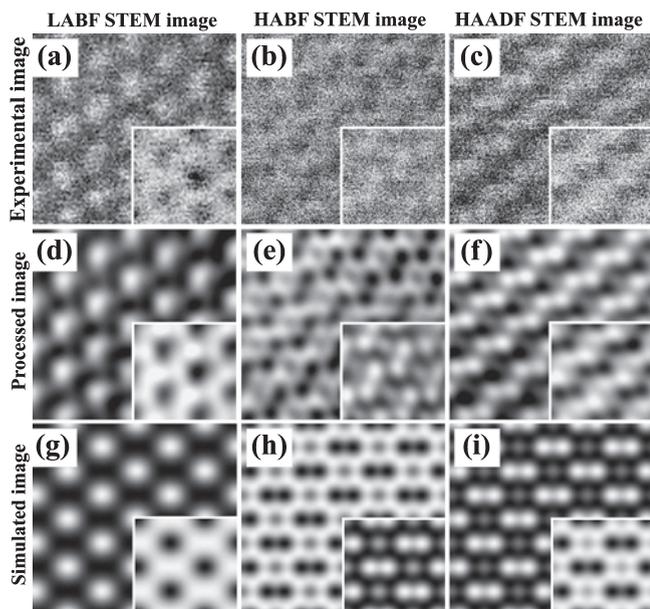


図1 (a)–(c) 実験によって得られた Si(011) LABF STEM 像, HABF STEM 像, HAADF STEM 像. (d)–(f) ノイズ除去した像. (g)–(i) 焦点外れ量をそれぞれ -40 , -55 , -75 nm で計算された像. それぞれの像の右下にコントラストを反転させた像を挿入した. 実験条件および計算に使用された共通の条件は, 加速電圧 $=200$ kV, $C_s=1.0$ mm, $\alpha=12$ mrad であった.

は C_s が非常に小さくなるため, 最適な収束角は広がる. そのため分解能が上がると同時に強度も増加し S/N が飛躍的に向上する^{8,9)}. また, 収束した電子線の主極大に比べ副極大の強度は非常に小さくなり偽構造はほとんど現れない¹⁰⁾. この点を汎用の HAADF STEM 像と球面収差補正した HAADF STEM 像の実験像で確認した結果を図2に示す. このレンズ条件での最適な半収束角は約 38 mrad であるが, 20 mrad で良い実験像が得られた. この相違についての議論は他に譲る.

Si(011) の球面収差補正 HAADF STEM 像では汎用の HAADF STEM 像と比較して亜鈴構造は明瞭に分離し, S/N も飛躍的に向上している. 一方, SrTiO₃(001) の球面収差補正 HAADF STEM 像では, O の原子柱を検知することはできないが, Sr の原子柱と Ti(O) の原子柱の相違は明瞭になっている. 更に格子間位置のバックグラウンドが非常に小さいためバックグラウンド除去による不確実性がなくなり, 動力学計算を基にした局所領域での構造と組成の決定が高精度にできる. 現在, 球面収差補正した HAADF STEM 法の普及に伴い, オングストローム以下の空間分解能による構造, 組成および極性の決定などが活発に行われ始めている^{11~16)}.

ポイント 8: 焦点外れの量と厚さ依存

ここでは, 球面収差補正 HAADF STEM 像の焦点外れ量と厚さの依存性が汎用の STEM 像と大きく異なることを指摘する. 図3は球面収差補正した SrTiO₃(001) の HAADF STEM 像の焦点外れ量と厚さに対する依存性を示した計算結果である. 従来の装置に比べて球面収差補正した装置では最

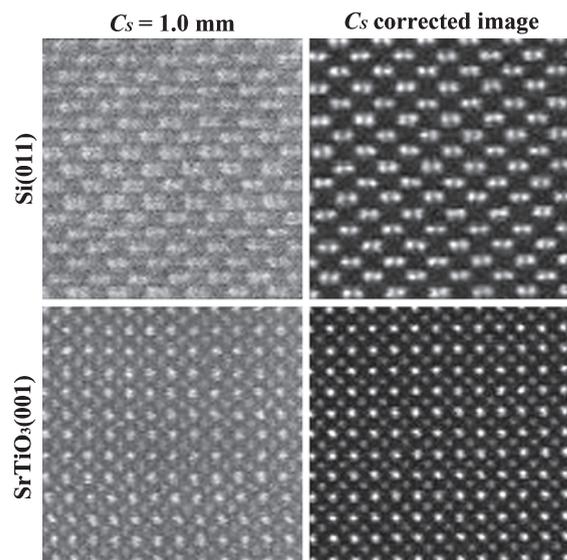


図2 加速電圧 200 kV において従来の装置 ($C_s=1.0$ mm, $\alpha=12$ mrad) と球面収差補正した装置 ($C_s=0.005$ mm, $\alpha=20$ mrad) で撮影された Si(011) と SrTiO₃(001) の HAADF STEM 像. なお, 検出角度は両者共に 36 – 96 mrad とした.

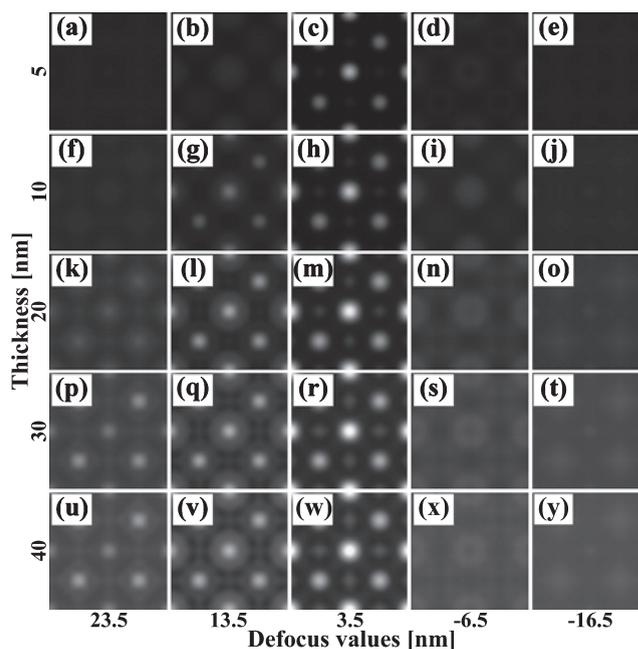


図3 球面収差補正した条件で計算された SrTiO₃(001) HAADF STEM 像の厚さと焦点外れ量依存性を示した計算結果. 計算条件は $C_s=0.005$ mm, $\alpha=20$ mrad, 検出角度を 36 – 96 mrad とした.

適な焦点外れ量の値は 0 nm 近傍となり, 像の形成は焦点外れ量の狭い範囲のみで生じている¹⁰⁾. 同時に, 厚さの依存性は薄い領域に限定される. このように球面収差補正した HAADF STEM 像では, 各原子柱での相対強度の変化はほとんどないが, 像の形成に寄与する焦点外れ量と厚さは限定された範囲となる.

ポイント 9：浅い焦点深度

今までのポイントでは、収束電子線が原子柱に位置する場合、結晶ポテンシャルによって入射電子がチャネリングする間に熱散漫散乱を受けて HAADF STEM 像が形成されるとする fiber-optic 効果に基づいて説明を行った。ここでは球面収差補正した STEM と汎用の STEM の相違を焦点深度の考え方から議論する。光学のレンズでは一般に波長を λ とした場合に分解能 δ と焦点深度 d の関係は

$$\delta^2 = (\lambda/2)d,$$

となるので分解能の高いレンズは焦点深度が浅くなる。つまり、球面収差補正した STEM 像は分解能の高い光学レンズに対応している。球面収差係数がミリメートル程度の汎用の STEM 像では焦点外れ量の変化に対して鈍感であるが、球面収差補正した STEM 像では焦点外れ量の変化に非常に敏感になる。

このことを波動場の計算で確認する。図 4 に SrTiO₃(001) に球面収差補正された収束電子線が各原子柱の位置に入射した時の波動場を計算した結果を示した。汎用の STEM 装置の場合、収束した電子線は原子柱の位置に強く局在し、厚さが深くなるにつれて減衰しながら広がるが、球面収差補正した STEM 装置 ($C_s=0.005$ mm, $\alpha=20$ mrad) では焦点外れ量の依存性が強いので電子が局在する領域は焦点位置近傍に限定される。また、O 原子柱では Sr や Ti の原子柱のようには

強く局在しない。すなわち、球面収差補正した収束電子線は結晶ポテンシャルによって原子柱内に局在してチャネリングする効果より広がる効果の方が顕著になっている。ポイント 8 で述べたように球面収差補正した HAADF STEM 像の厚さ依存性が表面近傍に限定されることも波動場の計算から確認することができる。この傾向は C_s が小さくなり、収束角が大きくなるほど顕著になる。

ポイント 10：色収差の効果

汎用の STEM の解析では色収差の効果は無視して議論することができるが、球面収差補正を行うと現状では色収差の影響は無視できない¹⁷⁾。ここでは、球面収差補正した STEM における色収差の効果を through-focus 像との比較から議論する。図 5 は実験によって得られた球面収差補正した Si(011) の through-focus HAADF STEM 像である。半収束角度は 20 mrad と 15 mrad に変化させて実験を行った。全ての実験像は最も高いコントラストを示す焦点外れ量の値を“Just defocus”と定義し、そこから under focus 側に 30 nm, over focus 側に 30 nm 焦点外れ量を変化させて像を得た。それぞれの条件において、Just defocus では亜鈴構造が明瞭に分離できている。さらに、半収束角が 15 mrad と 20 mrad の像にはほとんど違いがない。球面収差係数、半収束角および焦点外れ量のみを考慮した計算像と実験像の不一致は明瞭である。

ここでは色収差の効果はコントラスト伝達関数に包絡関数をかけて実効的なコントラスト伝達関数^{18~20)}として導入し

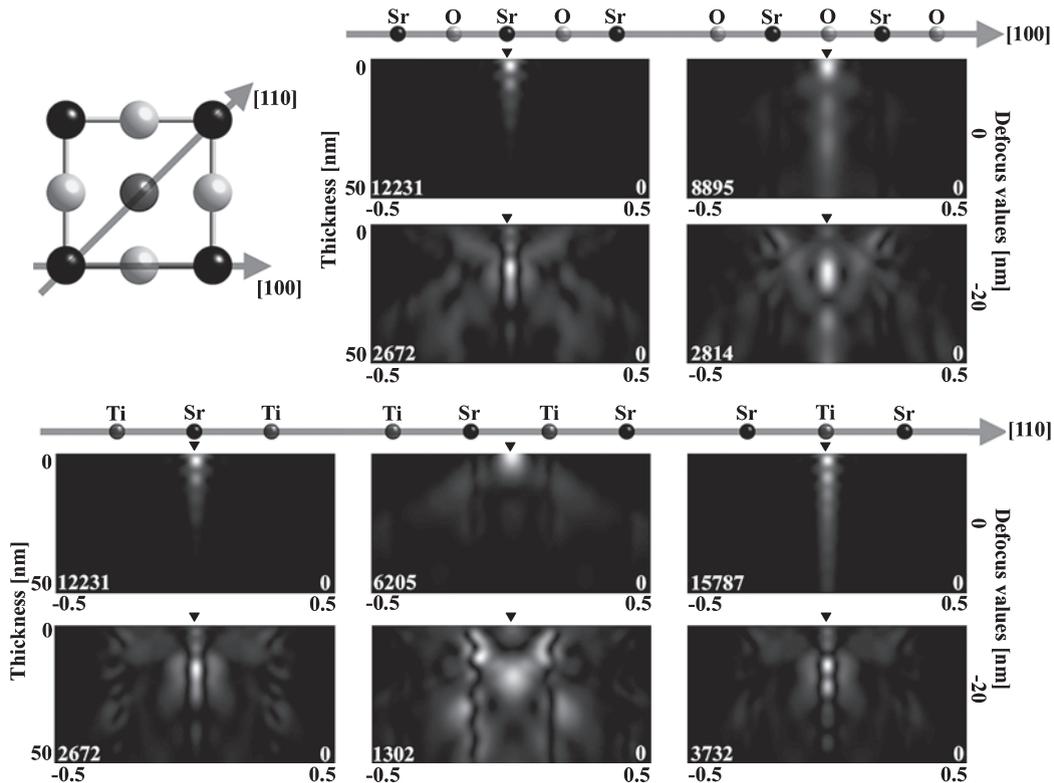


図 4 SrTiO₃(001) の各原子柱の上に球面収差補正した $\Delta f=0$ nm と -20 nm のプローブが入射した際に結晶内に形成される波動場を厚さの関数として示した結果。計算条件は加速電圧を 200 kV とし、球面収差係数と収束角度は 0.005 mm, 20 mrad とした。 $\Delta f=-20$ nm は試料表面から 20 nm の深さの近傍で焦点を結ぶ。

た. 図6に球面収差補正した HAADF STEM の実験像と色収差を考慮した計算像を比較した結果を示す. 色収差を考慮すると焦点外れ量の変化に対してコントラストの変化が鈍感になり, ± 30 nm の焦点外れ量でも像のコントラストは残る. このように, 現状の球面収差補正した STEM 像を定量的に解釈するためには, C_s と焦点外れ量だけでは定量的な議論はできず, 色収差等の効果を考慮しなければならない. 色収差のより厳密な取り扱いでは, 電子線のエネルギー変動によって焦点外れ量がガウス分布に従うとして計算する²¹⁾. 更に, 定量解析には probe の spatial incoherence の議論も必要となる^{22~24)}. 今後, これらの効果の定量解析に及ぼす影響をより詳細に議論する必要がある.

5.2 球面収差補正 HAADF STEM による軽原子の直視

ポイント 11: 軽原子の直視

よく HAADF STEM 像では軽原子柱は検知できないなどの議論がある. そこで, 軽元素からなる Al_2O_3 と重元素と軽元素からなる $SrTiO_3$ を対象にした計算像(図7)を用いてこの点を検証する. 球面収差補正した装置を使うと Al_2O_3 では酸素の原子柱のポテンシャルは Al の原子柱より大きいので, Al の原子柱と酸素原子柱を白い点として明瞭に検知することができる. 一方, $SrTiO_3$ では, 酸素の原子柱のポテンシャルは他の原子柱に比べると非常に小さく球面収差補正した HAADF STEM 像でも酸素の原子柱を検知することは非常に難しい. このように, HAADF STEM によって軽元素の原子柱が直視できるか否かは, 簡単に原子番号のみでは議論できず動力学計算による検証が必要となる.

6. まとめ

球面収差補正 STEM の登場によって新たな発展を遂げた STEM 法はオングストローム以下の分解能で局所領域の構造解析ができるようになった. STEM に電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS) を組み合わせた STEM-EELS の研究は HAADF STEM とほぼ同じ歩調で進められ, ナノメートル領域の組成及び電子状態に関する知見が構造と同時に得られている^{25~30)}. 先に述べたように, 球面収差補正装置は強い強度を持つため, EELS の信号を容易に取り出すことが出来き, 装置の安定性の向上と相まって飛躍的な発展が期待されている. ここでは詳しく触れなかったが, 多波動力学計算によるシミュレーションの進歩も著しく, 簡単な欠陥の計算はパソコンで十分できる^{10,31~33)}. 現在の STEM は HRTEM に比べると装置の安定性はまだ十分ではないが, 今後局所領域の構造, 組成および電子状態の定量解析の手法として中心的な役割をなすことは間違いない.

終わりに, 共同研究者の方々, 特に株式会社富士通研究所の小高康稔氏, および東京理科大学の大学院生である倉持幸治氏と大塚真弘氏に感謝します.

文 献

- 1) 山崎貴司, 渡辺和人: 顕微鏡, 43, 125-129 (2008)
- 2) Xu, P., Kirkland, E.J. and Silcox, J.: *Ultramicroscopy*, 32, 93-102 (1990)
- 3) Liu, J. and Cowley, J.M.: *Ultramicroscopy*, 52, 335-346 (1993)
- 4) Watanabe, K., Kikuchi, Y., Yamazaki, T., Asano, E., Nakanishi, N.,

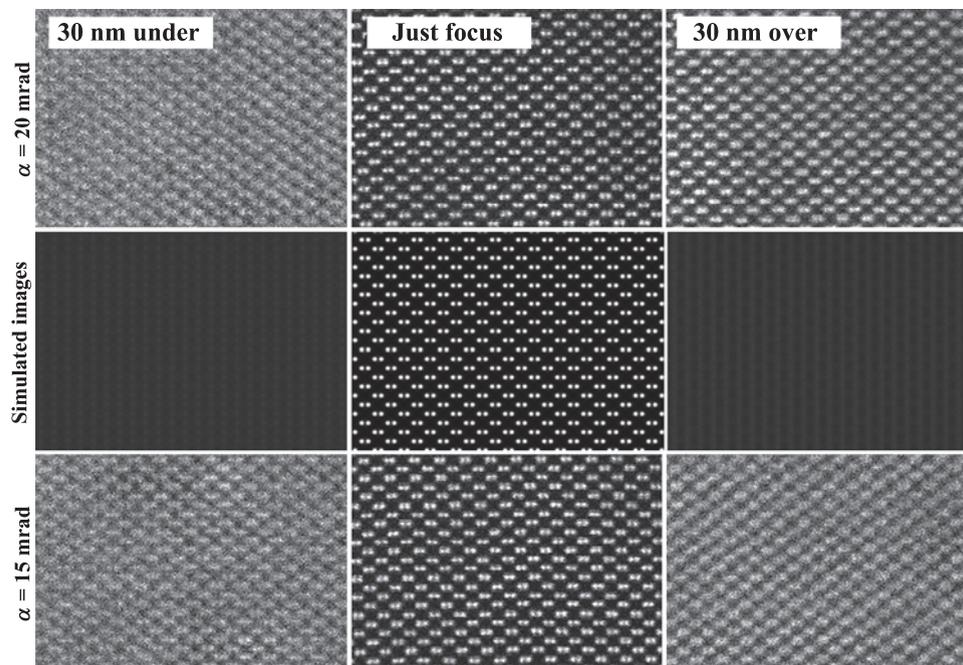


図5 実験によって得られた球面収差補正($C_s=0.005$ mm, $\alpha=20$ mrad)した Si(011) の through-focus HAADF STEM の実験像(上段)と対応した計算像(中段). また, 収束角度のみを 15 mrad に変化させて得られた実験像を下段に示した. 加速電圧は 200 kV.

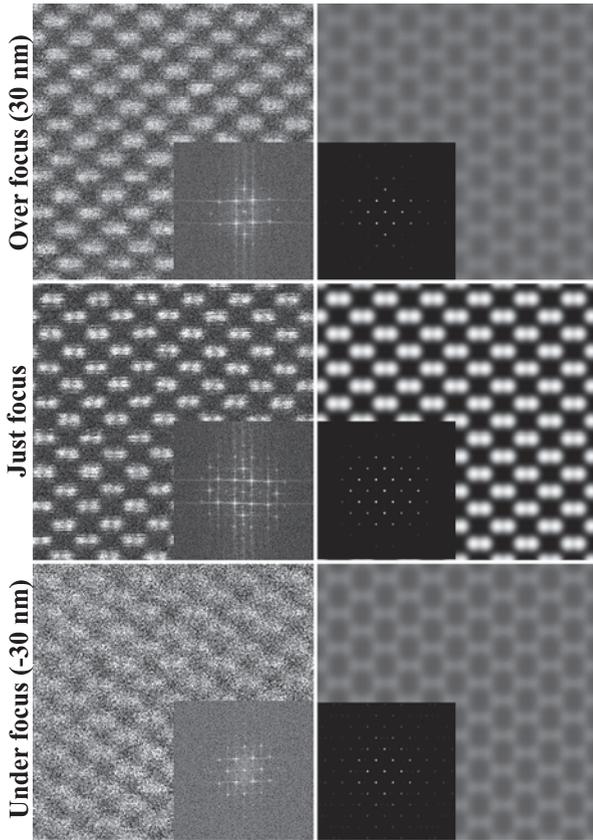


図6 図5のSi(011)のthrough-focus HAADF STEMの実験像(左列)と色収差を考慮した計算像(右列)の比較. 加速電圧は200 kV.

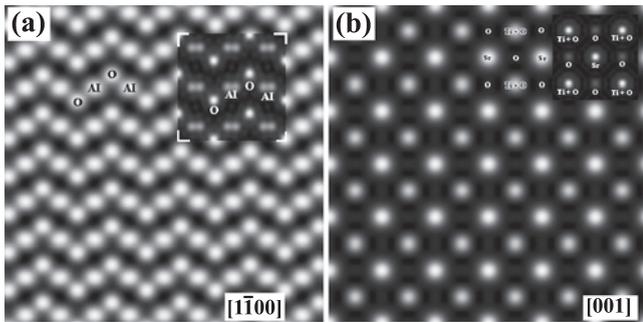


図7 (a) Al_2O_3 と (b) SrTiO_3 の球面収差補正した HAADF STEM 計算像. それぞれの像の右上には射影された結晶ポテンシャル (最大値と最小値を gray scale で表現) を挿入してある. 計算条件は共に $C_s=0.001$ mm, $\alpha=20$ mrad, 200 kV, 厚さ 50 nm である.

Kotaka, Y., Okunishi, E. and Hashimoto, I.: *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **60**, 591–597 (2004)

- 5) Wang, Z.L.: *Elastic and inelastic scattering in electron diffraction and imaging*, Plenum Press, New York, 1995
- 6) Fertig, J. and Rose, H.: *Optik (Stuttgart)*, **59**, 407–429 (1981)
- 7) Shibata, N., Chisholm, M.F., Nakamura, A., Pennycook, S.J., Yamamoto, T. and Ikuhara, Y.: *Science*, **316**, 82–85 (2007)

- 8) Batson, P.E., Dellby, N. and Krivanek, O.K.: *Nature*, **418**, 617–620 (2002)
- 9) Nellist, P.D., Chisholm, M.F., Dellby, N., Krivanek, O.K., Murfitt, M.F., Szilagy, Z.S., Lupini, A.R., Borisevich, A., Sides Jr., W.H. and Pennycook, S.J.: *Science*, **305**, 1741–1741 (2004)
- 10) Ishizuka, K.: *Ultramicroscopy*, **90**, 71–83 (2002)
- 11) Falke, U., Bleloch, A. and Falke, M.: *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 116103(1)–116103(4) (2004)
- 12) Wang, S., Borisevich, A., Rashkeev, S.N., Glazoff, M., SoHlber, K., Penncook, S.J. and Pantelides, S.T.: *Nature Materials*, **3**, 143–146 (2004)
- 13) Klie, R.F., Buban, J.P., Varela, M., Franceschetti, A., Jooss, C., Zhu, Y., Browning, N.D., Pantelides, S.T. and Pennycook, S.J.: *Nature*, **435**, 475–478 (2005)
- 14) Li, Z.Y., Young, N.P., DiVece, M., Palmoba, S., Palmer, R.E., Bleloch, A.L., Currley, B.C., Johnston, R.L., Jiang, J. and Yuan, J.: *Nature*, **451**, 46–48 (2008)
- 15) Mkhoyan, K.A., Batson, P.E., Cga, J., Schaff, W.J. and Silcox, J.: *Science*, **312**, 1354–1354 (2006)
- 16) Tanaka, N., Cho, S.-P., Shklyaev, A.A., Yamasaki, J., Okunishi, E. and Ichikawa, M.: *Appl. Surf. Sci.*, (in press)
- 17) Borisevich, A.Y., Lupini, A.D., Travaglini, S. and Pennycook, S.J.: *J. Electron Microscopy*, **55**, 7–12 (2006)
- 18) Spence, J.C.H.: *Experimental High Resolution Electron Microscopy*, Oxford Press, Oxford, 1988
- 19) Allen, L.J., McBride, W., O’Leary, N.L. and Oxley, M.P.: *Ultramicroscopy*, **100**, 91–104 (2004)
- 20) Findlay, S.D.: *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **61**, 397–404 (2005)
- 21) Haider, M., Uhlemann, S. and Zach, J.: *Ultramicroscopy*, **81**, 163–175 (2000)
- 22) Klenov, D.O., Findlay, S.D., Allen, L.J. and Stemmer, S.: *Phys. Rev. B*, **76**, 014111(1)–014111(7) (2007)
- 23) Lebeau, J.M., Findlay, S.D., Allen, J.L. and Stemmer, S.: *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 206101(1)–206101(4) (2008)
- 24) Kuramochi, S., Suzuki, K., Yamazaki, T., Mitsuishi, K., Furuya, K., Hashimoto, I. and Watanabe, K.: *Ultramicroscopy*, (in press)
- 25) Batson, P.E.: *Nature*, **366**, 727–728 (1993)
- 26) Muller, D.A., Sorsch, T., Moccio, S., Baumann, F.H., Evans-Lutterodt, K. and Timp, G.: *Nature*, **399**, 758–761 (1999)
- 27) Allen, L.J., Findlay, S.D., Lupini, A.R., Oxley, M.P. and Pennycook, S.J.: *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 105503(1)–(4) (2003)
- 28) Cosgriff, E.C., Oxley, M.P., Allen, L.J. and Pennycook, S.J.: *Ultramicroscopy*, **102**, 317–326 (2005)
- 29) Muller, D.A., Kourkoutis, L.F., Murfitt, M., Song, J.H., Hwang, H.Y., Silcox, J., Dellby, N. and Krivanek, O.K.: *Science*, **319**, 1073–1076 (2008)
- 30) Kimoto, K., Asaka, T., Nagai, T., Saito, M., Matsui, Y. and Ishizuka, K.: *Nature*, **450**, 702–704
- 31) Findlay, S.D., Allen, L.J., Oxley, M.P. and Rossouw, C.J.: *Ultramicroscopy*, **96**, 65–81 (2003)
- 32) Watanabe, K., Yamazaki, T., Hashimoto, I. and Shiojiri, M.: *Phys. Rev. B*, **64**, 115432(1)–115432(5) (2001)
- 33) Yamazaki, T., Watanabe, K., Kuramochi, K. and Hashimoto, I.: *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **62**, 233–236 (2006)