

多分割検出による原子分解能 STEM の新しい展開

Atomic-Resolution STEM with Segmented Annular All-Field Detector

柴田直哉^{a, b}

Naoya Shibata

^a 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構^b 科学技術振興機構 さきがけ研究員

要旨 STEM法は、細く絞った電子プローブを試料上で走査し、各点からの透過散乱電子を試料下部の検出器で検出し像を形成する手法である。その像コントラストは検出器の形状、位置、角度などによって大きく変化し、得られる情報は用いる検出器のジオメトリと密接に関連している。近年、収差補正技術に代表される電子光学系の進展に伴い、STEM法は原子構造解析の主要なツールとなりつつある。しかし、検出器ジオメトリと原子分解能像の関係には未開拓の領域が存在し、更なる原子レベルの情報取得が期待されている。本稿では、最近開発した原子分解能対応多分割検出器の概要を紹介するとともに、多分割検出による原子分解能STEMの新たな可能性について議論する。

キーワード：走査透過型電子顕微鏡 (STEM)、多分割検出器、原子分解能、DPC

1. はじめに

走査透過型電子顕微鏡法 (STEM) は、細く絞った電子線を試料上で走査し、試料各点からの透過散乱電子を試料下部の検出器により検出し像を形成する手法である。近年の収差補正技術に代表される装置性能の向上は、STEMの分解能及び像感度を飛躍的に改善し、本手法が材料研究分野で盛んに利用される契機となっている。STEMの像コントラストは、透過散乱電子を検出する検出器の形状、角度、配置等により大きく変化することが知られており、古くから検出器と像形成に関する多くの研究が続けられてきた¹⁻⁹。特に、円状あるいは円環状の検出器を用いた明視野 (BF) 法、環状暗視野 (ADF) 法はこれまで盛んに研究されており、なかでも高角散乱された電子のみを選択的に検出する高角度環状暗視野 (HAADF) 法¹⁰ はスタンダードな手法として広く利用されている。最近、環状検出器を明視野領域に配置する環状明視野 (ABF) 法が開発された¹¹⁻¹³。本手法は、材料中の軽元素原子カラムを直接観察することを可能にし¹⁴、これまで困難であった局所領域の軽元素原子構造解析にブレークスルーをもたらしている^{15,16}。他にも、低角散乱領域に環状検出器を配置する低角度環状暗視野 (LAADF) 法は、局所領域の歪の情報を敏感に検出することから、局在する格子歪や原子空孔形成領域のイメージングの可能性が検討されている¹⁷。このように一口に環状検出といっても、その検出ジオメトリに応じて原子分解能像コントラストは様々な特徴・情報を呈する

ため、検出ジオメトリの異なる複数のSTEM像を同時に取得することができれば、材料情報を多角的に捉えることが可能になると考えられる。このようなSTEM像の同時取り込みは、独立した環状検出器を複数顕微鏡に導入することで行われているため、極めて限定的な検出ジオメトリを利用しているに過ぎないのが現状であった。そこで筆者らのグループでは、原子分解能対応の多分割検出器を開発し、検出器の位置、角度に敏感な原子分解能像を16画像同時取り込み可能なシステムを構築した¹⁸。この多分割検出器は、HAADF、LAADF、ABF、などの同時取り込みやSTEM像定量解析に有効であるだけでなく、電磁場計測や結晶方位解析など通常のSTEMでは困難な情報取得をも可能にするものと期待できる。そこで本稿では、原子分解能対応多分割検出器の概要を紹介するとともに、それを用いた原子分解能STEMの新たな可能性を議論する。

2. 多分割STEM検出器の概要

一般に原子分解能STEMにおいて用いられる検出器には、各試料位置から試料下方に散乱された電子を高感度に計測するために、シンチレータ+光電子増倍管 (PMT) の構成が利用されている。これは、散乱電子を一度光に変換してPMTで増幅するため、1Å程度に絞った電子プローブからの微弱な散乱電子さえも高感度に検出することができるためである。しかし、通常の検出器では検出器面上の位置をすべて平均化し、円環状に一括平均して信号検出する構造であった。本研究では、図1に模式的に示すように検出器面上を16分割し、各分割チャンネルごとにファイバー束をカップリングさせ、PMTで検出・増幅する多分割検出器の開発を

^a 〒113-8656 東京都文京区弥生2-11-16
TEL: 03-5841-0415; FAX: 03-5841-7694
2012年6月27日受付

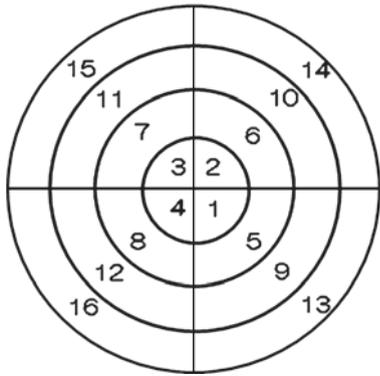


図1 検出面上の分割形状の模式図。

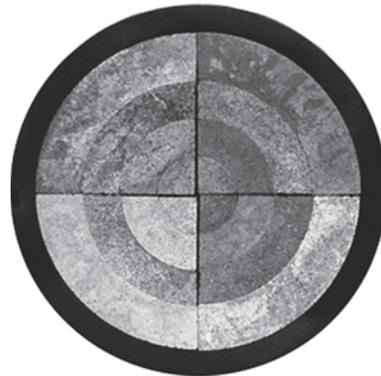


図3 分割ファイバー束の断面。



図2 検出器ヘッド部の外観。

行った。分割チャンネル数をさらに増加させ、より微細な位置・角度情報を得ることは原理的には可能であるが、加工精度、データ処理速度等の観点から、16分割数を採用した。図2にこの検出器ヘッド部の外観を示す。この検出器ヘッドは既存の収差補正STEM（日本電子社製JEM-2100F）の検出器ポートにそのまま接続できる仕様とした。また、図3には分割ファイバー束の断面を示す。本検出器では、検出面でシンチレータにより電子信号を光に変換した後、前段の光ファイバーにより光信号を転送し、後段のファイバー束側で16分割する構成としている¹⁸⁾。分割形状としては、動径方向には円形状に、面内回転方向には90°セクター型の分割形状を採用した。結晶性試料の観察の場合、多分割検出器と結晶方位との相対的な位置関係が極めて重要になると考えられる。そこで、本システムでは多分割検出器に0～90°回転機構を搭載し、試料自体を回転させることなく試料の結晶方位と検出面の面内方位を任意に制御できるシステムを開発し

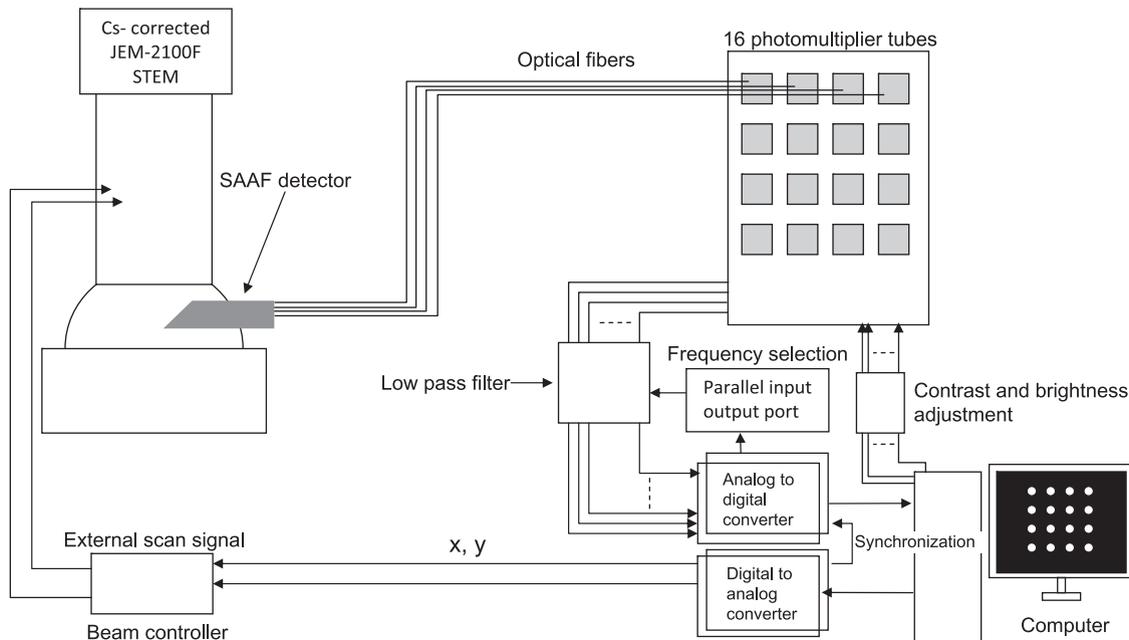


図4 本検出器システムの全体構成ダイアグラム。

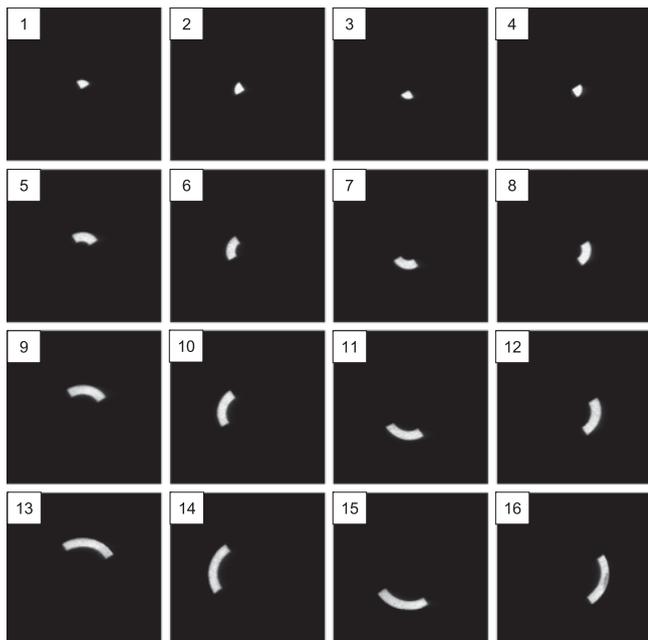


図5 各検出セグメントの像。

た。図4に本検出器システムの全体構成を示す。

次に、多分割検出器の分割性能を評価するため、検出器面上で電子プローブを走査することによって得られた検出器像を図5に示す。各分割セグメントの像から明らかなように、各検出セグメント間に顕著なクロストークは存在せず、設計通りの16分割が達成されていることがわかる。また、各検出セグメント像のコントラストは均一であり、ゲイン補正が的確に制御されていることがわかる。さらに、本検出器が原子分解能観察に应用可能かどうかを検証するために、 1 \AA 程度に絞り込んだ電子プローブを用いて SrTiO_3 結晶を $[001]$ 方向から観察した結果を図6に示す。本システムでは電子顕微鏡のカメラ長を変化させることにより任意に検出角度を調整できるが、本観察では検出器の最外角度を 128 mrad に設定して観察を行った。図6の16個の原子分解能像に付随した番号は、各検出セグメントの番号と対応している。これらの像から明らかなように、本検出システムは原子分解能STEM観察に应用可能であり、各検出セグメントからの原子分解能像は検出面上での位置・角度に敏感にコントラストを変化させることがわかる。これは原子分解能STEM像が、検出する透過散乱電子の性質によって大きく変化することを直接示す結果である。このように、本研究で開発した多分割検出器は通常の環状検出器と同様に原子分解能STEM観察に十分応用できるスペックを有している。

3. 多分割検出器を用いた原子分解能STEM観察の新たな可能性

本節では、多分割検出器を用いた原子分解能STEM観察の新たな可能性について議論する。まず、多分割検出器が様々な環状検出像を同時に一括計測するための検出器として利用

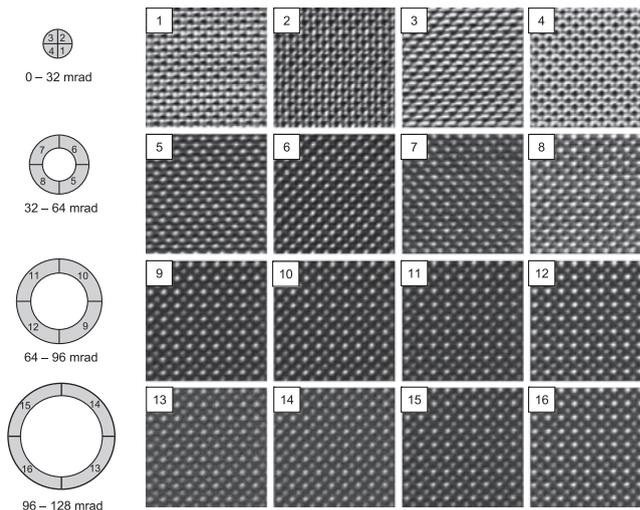


図6 多分割検出器により同時取得した16枚の原子分解能STEM像。試料は SrTiO_3 を $[001]$ 方向から観察している。(本文中に示す原子分解能像はすべてHREM社製のradial difference filterを使用してノイズを低減している。)

可能かどうか検討を行った¹⁸⁾。環状像を形成するには、同一形状の4つの検出セグメントからの像を単純に足し合わせればよい。図7に2つの異なるカメラ長を用いて撮影した環状合成像を示す。各像から明らかなように、合成像に関しても原子分解能STEM像が得られていることがわかる。また、これらの合成像はカメラ長の変化に応じて各リングごとに像を敏感に変化させることがわかった。例えば、カメラ長 20 cm の場合、 $(1+2+3+4)$ 像の検出角度領域はいわゆる非干渉BF像の領域であり、HAADF像のコントラストを明暗反転させたような像が得られている。また、カメラ長 55.7 cm の場合、 $(5+6+7+8)$ 像の検出角度領域はABF像の検出領域であり、Sr、Tiの原子カラムに加えて、Oの原子カラムが観察できている。これらの結果は、本多分割検出器が複数の環状像を同時に取得する検出器としても十分応用可能であることを示している。さらに、本システムでは像調整用の補助環状検出器を別途搭載しており、この補助検出器も利用すれば合計5種類の環状像を同時に取得することが可能であり、さらに各環状像の加算を行えば、合計11種類の環状像を同時に形成することが可能である(但し、補助検出器像はゲイン補正を独立に行うため、環状像の加算にはカウントしていない)。つまり、一回のスキャンで異なる情報を持った多数の原子分解能像を形成でき、STEM像の定性・定量評価に極めて有効なシステムになると期待できる。

次に、対角に向き合う検出セグメントからの差分像の可能性を検討する¹⁹⁾。本手法は、微分位相コントラスト法(Differential phase contrast: DPC)と呼ばれ²⁾、電子顕微鏡だけでなく光学顕微鏡、X線顕微鏡などにも広く応用されている手法である。電子顕微鏡分野では主に中低倍における磁場観察に应用されてきたが⁷⁾、原子分解能観察への応用は未開拓の領域である。これまでの理論的な解析から、DPCのコン

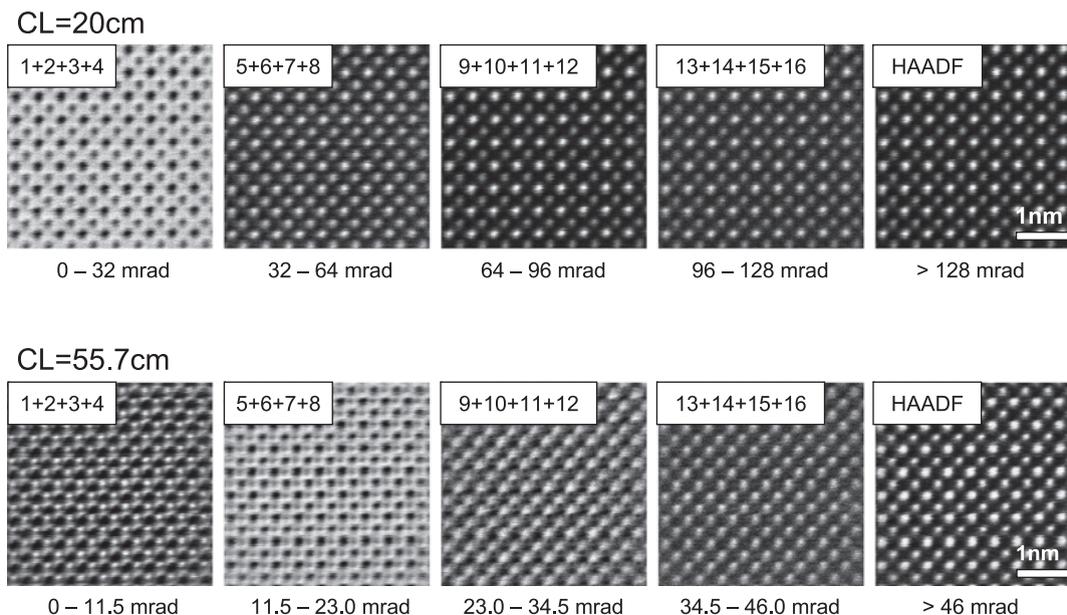


図7 多分割検出器により同時取得したSTEM合成像。HAADF像は補助環状検出器により同時取得。カメラ長の異なる2つのデータセットを示す。各像の下に、検出角度範囲を示す。

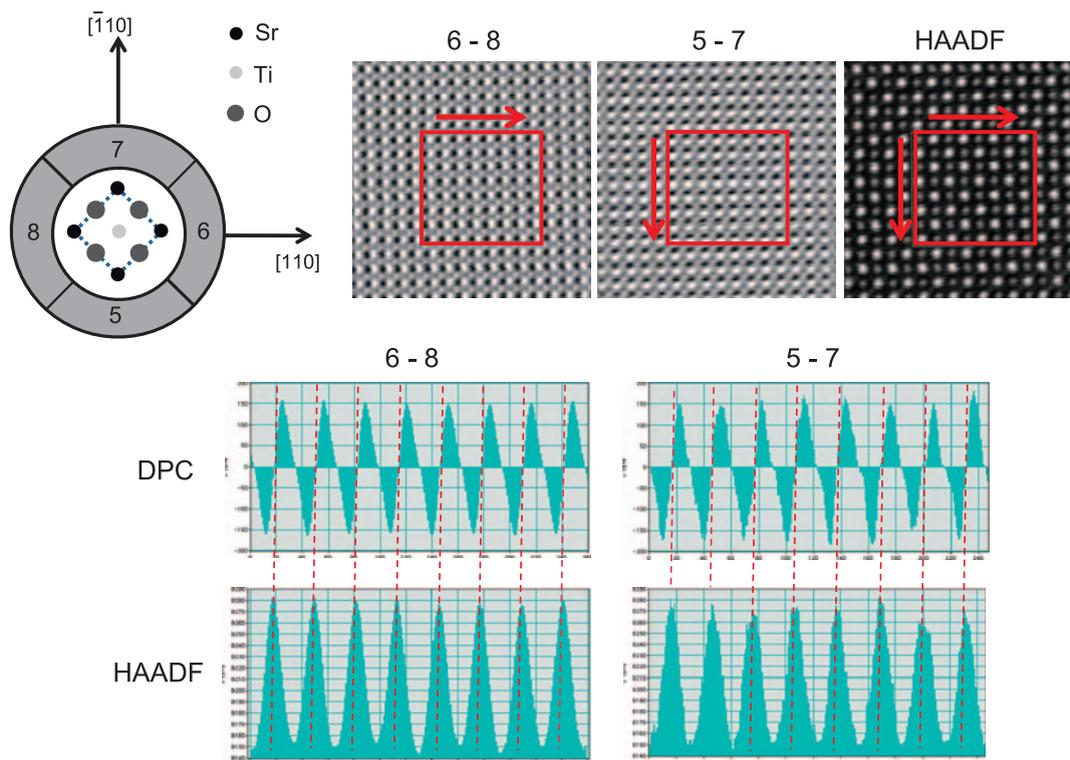


図8 原子分解能DPC STEM観察の一例。試料はSrTiO₃を[001]方向から観察している。

トラストは試料が十分薄い場合、良い近似で試料ポテンシャルの微分(=電磁場)に対応することが示されており^{2,3,8}、本手法を原子分解能観察に応用できれば原子レベルの電磁場情報を直接取得できる可能性がある。そこで原子分解能DPC STEM観察の可能性を実験的に検証するため、多分割検出器を用いてSrTiO₃を[001]方向から観察し、差分像を

形成した結果を図8に示す。左上には検出器とSrTiO₃結晶の相対方位関係を示す。今回使用した電子プローブの収束角は23 mrad、検出角度は15.3 ~ 30.6 mradの範囲である。原子カラム位置を特定するため、同時計測したHAADF像を比較として示す。DPC像コントラストの特徴を詳細に調べるため、右上図中矢印方向の像強度プロファイルをHAADF像

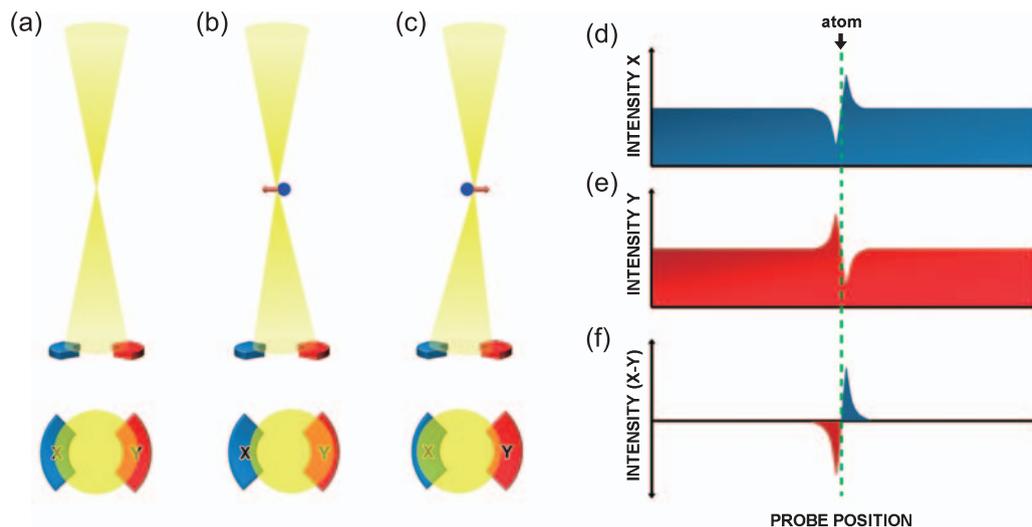


図9 原子分解能 DPC STEM 像形成メカニズムの模式図。

強度プロファイルと比較して示す。この像強度プロファイルは図中赤枠で示した領域の像強度を積算したものである。HAADF 像強度プロファイルのピーク位置は原子カラム位置に直接対応している。DPC 像強度プロファイルと HAADF 像強度プロファイルを比較すると、DPC 強度プロファイルは原子カラム位置を基準として正負が反転した反対称な強度プロファイルを形成することがわかった。これは差分方向の異なる (6-8) 像及び (5-7) 像ともに同様のプロファイルが観察されており、原子分解能 DPC STEM 像の特徴であると考えられる。次に、このような強度プロファイルの起源を考察するために、原子分解能 DPC STEM 像の形成メカニズムを図9に示す。ここでは簡単のため、単原子を観察する場合を仮定する。まず試料の無い真空領域で、検出セグメント X および Y が等しく電子を検出するように検出器位置を調整する (a)。この場合、X、Y の信号強度は共に等しくなる。次に、電子プローブをスキャンし、単原子近傍左側を電子が通過する場合を考える (b)。電子は原子の電場（原子核の正電荷が主要因）によってその軌道を変化する。この軌道変化は検出器面上での電子位置をシフトさせ、それが各検出セグメントで検出する信号強度を変化させる。単原子近傍左側を電子が通過する場合、X の信号強度が減少する一方、Y の信号強度が増大する (d, e)。一方、単原子近傍右側を電子が通過する場合 (c)、その逆に X の信号強度が増大し、Y の信号強度が減少する (d, e)。よって、X-Y の像強度プロファイルは (f) に示すように、原子位置を基準として反対称のプロファイル形状を持つことになる。すなわち、この反対称プロファイルは原子周囲の電場分布を反映しており、原子の中心を挟んで電場の方向が逆転することを可視化している。このような像強度プロファイルは理論計算によってもよく再現されている。また、本手法を強誘電体の原子構造解析に応用することにより、単位胞中の電気双極子形成を敏感に検出できることが示されている¹⁹⁾。このように原子分解能 DPC

STEM 像は、原子レベルの電場を検出できる手法であり、誘電体、蓄電池材料、太陽電池など、局所的な電場やポテンシャル構造の理解が不可欠な分野への応用が期待できる。

4. おわりに

取差補正装置の登場は STEM の分解能を飛躍的に向上し、STEM が材料解析分野で広く利用される契機となっている。現在スタンダードになりつつある HAADF STEM 法と EELS、EDS のコンビネーションは原子構造解析の一つの完成形であるが、近年の ABF 手法の開発に伴い、検出ジオメトリの再考による更なる情報抽出への期待が高まっている。本稿で紹介した多分割 STEM 検出器は、原子分解能観察に対応できる仕様であることから、新規イメージング手法開拓のプラットフォーム検出器としての利用が期待できる。究極的には CCD のようなピクセル検出器で各点からの収束電子回折図形を 2 次元的に記録するシステムの原子分解能化が待たれるが、これは今後の展開に期待したい。原子サイズ以下の電子プローブが形成できるようになった今、検出ジオメトリの再検討が更なる STEM の可能性を押し開くものと期待する。すべては電子と試料との相互作用から始まっており、問題はそれをどう検出するのかにかかっている。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、モナッシュ大学の S.D. Findlay 博士、東京大学の幾原雄一博士、日本電子株式会社の河野祐二氏、沢田英敬博士、近藤行人氏との共同研究により遂行されました。本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業さきがけ、文部科学省科学研究費補助金若手研究 (A) 23686093、新エネルギー・産業技術総合開発機構平成 19 年度産業技術研究助成事業の助成の下遂行されました。また本研究の一部は、最先端研究開発支援プログラム「高性能蓄電デバイス創製に向けた革新的基盤研究」(中心研究者 水野哲孝東大教授)

の助成の下遂行されました。また、本研究の一部は文部科学省の支援を受けた東京大学先端ナノ計測ハブ拠点において実施されました。ここに合わせて謝意を表します。

文 献

- 1) Rose, H.: *Optik*, **39**, 416 (1974)
- 2) Dekkers, N.H. and de Lang, H.D.: *Optik*, **41**, 452 (1974)
- 3) Rose, H.: *Ultramicroscopy*, **2**, 251 (1977)
- 4) Daberkow, I., Herrmann, K.H. and Lenz, F.: *Ultramicroscopy*, **50**, 75 (1993)
- 5) Haider, M., Epstein, A., Jarron, P. and Boulin, C.: *Ultramicroscopy*, **54**, 41 (1994)
- 6) Hammel, M. and Rose, H.: *Ultramicroscopy*, **58**, 403 (1995)
- 7) Chapman, J.N., McFadyen, I.R. and McVitie, S.: *IEEE Trans. Mag.*, **26**, 1506 (1990)
- 8) Cowley, J.M.: *Ultramicroscopy*, **49**, 4 (1993)
- 9) Liu, J. and Cowley, J.M.: *Ultramicroscopy*, **52**, 335 (1993)
- 10) Pennycook, S.J. and Jesson, D.E.: *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 938 (1990)
- 11) Okunishi, E., Ishikawa, I., Sawada, H., Hosokawa, F., Hori, M. and Kondo, Y.: *Microsc. Microanal.*, **15** Suppl. 2, 164 (2009)
- 12) Findlay, S.D., Shibata, N., Sawada, H., Okunishi, E., Kondo, Y., Yamamoto, T. and Ikuhara, Y.: *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 191913 (2009)
- 13) Findlay, S.D., Shibata, N., Sawada, H., Okunishi, E., Kondo, Y. and Ikuhara, Y.: *Ultramicroscopy*, **110**, 903 (2010)
- 14) 柴田直哉, フィンドレイスコット, 幾原雄一: 顕微鏡, **46**, 55 (2011)
- 15) Hojo, H., Mizoguchi, T., Ohta, H., Findlay, S.D., Shibata, N., Yamamoto, T. and Ikuhara, Y.: *Nano Lett.*, **10**, 4668 (2010)
- 16) Findlay, S.D., Azuma, S., Shibata, N., Okunishi, E. and Ikuhara, Y.: *Ultramicroscopy*, **111**, 285 (2011)
- 17) Muller, D.A., Nakagawa, N., Ohtomo, A., Grazul, J.L. and Hwang, H.Y.: *Nature*, **430**, 657 (2004)
- 18) Shibata, N., Kohno, Y., Findlay, S.D., Sawada, H., Kondo, Y. and Ikuhara, Y.: *J. Electron Microscop.*, **59**, 473 (2010)
- 19) Shibata, N., Findlay, S.D., Kohno, Y., Sawada, H., Kondo, Y. and Ikuhara, Y.: *Nature Physics*, **8**, 611 (2012)