

多分割型検出器を用いた 原子分解能走査型透過電子顕微鏡観察

柴田 直哉

Shibata Naoya

(東京大学大学院工学系研究科総合研究機構)



1 はじめに

材料中の局所ナノ構造（界面，表面，転位等）は，材料特性と密接に関連している。高性能，高性能な材料を創成するためには，局所ナノ構造を原子・電子レベルから解明し，的確に制御する必要がある。近年，収差補正機を搭載した走査型透過電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscope：STEM）において0.5 Å以下の分解能が達成され¹⁻³⁾，局所ナノ構造の原子レベルの直接観察が日常的に行われるようになってきている。STEMにおいては，電子プローブが照射された領域から出てくる電子信号をどのように検出し，像を形成するのかという検出側が重要となる。実際，同一の電子プローブを用いても検出器の形状や配置（ジオメトリ）を変化させることにより，全く異なるコントラストを呈する像を形成することが可能である。言い換えれば，像に反映される構造情報は検出器のジオメトリと密接に関連している。本稿では，超高分解能を実現したSTEMにおいて，検出器ジオメトリの詳細な検討により，様々な原子レベルの構造情報抽出が可能であることを報告する。また，このような観察を可能にする多分割型STEM検出器の開発についても紹介する。

2 STEM法の概要と種々の観察法

図1にSTEM法の模式図を示す。STEMは細く絞った電子線を試料上で走査し，試料各点から発生した透過散乱電子を試料下部の環状検

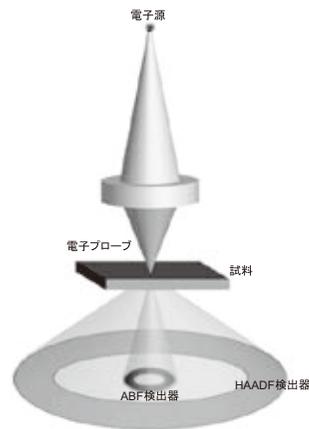


図1 STEM法の模式図
HAADF検出器とABF検出器を配置を示す

出器により検出し，その強度をモニター上に二次元像として表示する手法である。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，検出角度，配置等により大きく影響を受けることが知られている⁴⁻¹⁰⁾。現在スタンダードな検出法として，円状の検出器で透過電子を検出し結像する明視野（Bright-Field：BF）法，低角散乱された電子のみを選択的に検出する低角度環状暗視野（Low-Angle Annual Dark-Field：LAADF）法，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（High-Angle Annual Dark-Field：HAADF）法などが広く利用されている。これらの検出法は異なる像コントラスト，すなわち異なる構造情報を抽出できるため，材料情報を多角的に捉える上では

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重要であると考えられる。通常このようなSTEM像の同時取り込みは、独立した環状検出器を複数本体に導入することで行われており、現行の商用機も複数の環状検出器を導入するモデルが一般的となっている。

3 環状明視野 (Annual Bright-Field : ABF) STEM 法による軽元素原子観察

これまで電子顕微鏡分野では、材料中の軽元素原子を直接観察するための様々な方法が検討されてきた。しかし、軽元素原子は電子散乱能が極めて小さく、原子レベルの観察は極めて困難であるとされてきた。特に、重元素と軽元素が混在する化合物中の軽元素原子の直接観察は非常に困難であった。

このような問題を解決する手法として、環状明視野 (ABF) 法が開発された¹¹⁻¹³⁾。図1に示すように、ABF法はHAADF法に比べて非常に小さな環状検出器を明視野領域に導入し、像を形成する手法である。一般的な原子分解能観察手法であるHAADF法では、高角散乱された電子のみを選択的に検出するよう設定する。つまりHAADF法では、電子散乱能の小さい軽元素原子コラム (奥行方向への原子の並んだ原子列) からの散乱電子信号は極めて弱くなってしまいうため、軽元素観察には不向きな手法であると言える。一方、ABF法では検出器の外角をプローブ収束角と同程度に小さく設定し、検出器内角をその半分程度にすることで、明視野領域の透過散乱電子を選択的に検出するよう設定する。この方法により観察した酸化物結晶の実験像を図2 (a), (c) に示す。比較のため同時観察したHAADF像も図2 (b), (d) に示す。図中に示した結晶構造モデルから明らかなように、HAADF像においては結晶中の酸素原子コラムの信号はほかの重原子コラムのコントラストに比べて極めて弱い。一方ABF像では、HAADF像とは反対に原子コラム位置が暗コントラストで結像されるものの、酸素原子コラム

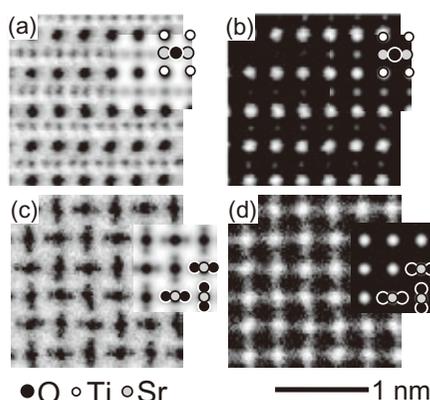


図2 SrTiO₃[110]とTiO₂[001]の(a)(c) ABF及び(b)(d) HAADF STEM像

位置にも明瞭なコントラストが生成しており、コントラストから酸素原子コラム位置を直接同定することが可能である。この手法により、これまで観察が極めて困難であった水素原子コラムの直接観察が可能となっている^{14,15)}。

4 多分割型検出器の開発と電磁場構造観察

前述のように、原子分解能STEMの像コントラストは散乱電子角度範囲 (= 検出器範囲) に大きく依存するため、得られる材料情報は検出器ジオメトリと密接に関連している。しかし、現行の手法は散乱電子を環状一括検出することを前提としており、検出器ジオメトリとしては限定的な利用に留まっている。原子分解能STEMにおいて用いられる環状検出器には、通常シンチレータ+光電子増倍管 (Photomultiplier Tube : PMT) の構成が利用されている。これは、1 Å以下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しなければならないためである。筆者らは図3 (a) に模式的に示すような検出面上を16分割した検出器を作製し、各分割セグメントごとにファイバー束をカップリングさせ、PMTで検出・増幅する原子分解能対応多分割検出器を開発した¹⁶⁾。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

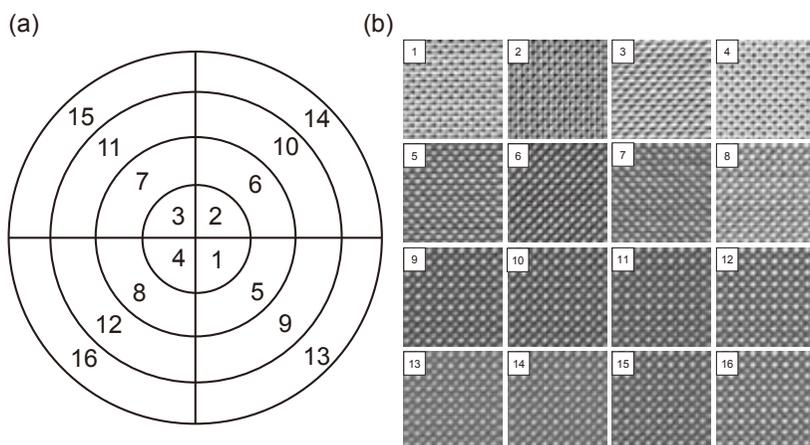


図3 (a) 分割型検出器の模式図, (b) この検出器で同時取得した16枚の原子分解能STEM像

した。図3(b)にこの検出器を用いて同時検出した16枚のSrTiO₃[001]原子分解能STEM像を示す。

この検出器を用いて、対角に向き合う検出セグメントの差分像を検討した¹⁷⁾。本手法は、微分位相コントラスト法(Differential phase contrast: DPC)と呼ばれている⁵⁾。これまでの理論的な解析から、DPCのコントラストは試料が十分薄い場合、近似的に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⁴⁾、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4に示す¹⁷⁾。図の上段左図は検出器とSrTiO₃結晶の相対方位関係を示し、上段右図は同時取得したHAADF像を示す。図の中段はそれぞれ(6-8)、(5-7)の差分像(DPC像)を示しており、下段はそれぞれのDPC像の強度プロファイルを示している。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となることが分かった。差分方向の異なる(6-8)DPC像及び

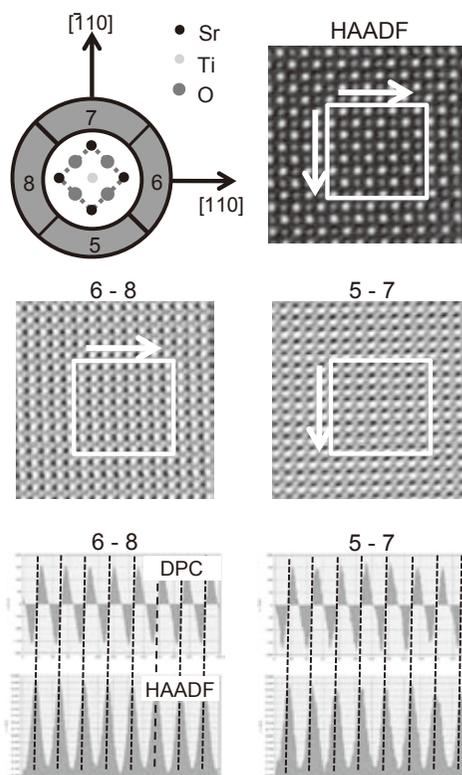


図4 原子分解能DPC STEM観察の例
SrTiO₃を[001]方向から観察している

(5-7) DPC像ともに同様のプロファイルが観察されており、これが原子分解能DPC STEM像の特徴であると考えられる。詳細な理論計算に

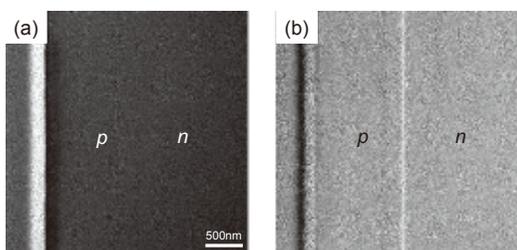


図5 DPC STEMによる半導体pn接合の観察例
同時取得した (a) ADF STEM 像及び (b) DPC STEM 像。DPC STEM 像においてのみ p 領域と n 領域の境界に強いコントラストが観察できる

より、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とに対応することが分かった¹⁷⁾。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したり¹⁷⁾、半導体pn接合の直接観察にも有力であると考えられる(図5)¹⁸⁾。このようにDPC STEMは、電場を高精度に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。

5 今後の展望

今回開発した多分割STEM検出器は、原子分解能観察に対応可能であり、新しいSTEM法の開拓にも有益であると考えられる。最近ではピクセル型検出器で原子レベルに絞り込んだ電子プローブからの収束電子回折図形を二次元的に記録するシステムの検討も盛んになっており^{19,20)}、今後の展開に期待したい。本稿で紹介したように、STEM像が呈する材料情報は検出器のジオメトリと密接に関連するため、検出ジオメトリと材料情報の関係を詳細に検討していくことが、更なるSTEM法の可能性を開くものと期待する。

【謝辞】

本稿で紹介した研究は、東京大学の幾原雄一

博士、松元隆夫博士、モナッシュ大学のS.D. Findlay博士、日本電子(株)の河野祐二氏、沢田英敬博士、古河電気工業(株)の佐々木宏和博士らとの共同研究により遂行されました。本研究は、JST さきがけ、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。本研究の一部は、文部科学省のナノテクプラットフォーム事業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。

参考文献

- 1) Sawada, H., *et al.*, *Microsc.*, **64**, 213 (2015)
- 2) Sawada, H., *et al.*, *J. Electron Microsc.*, **58**, 357 (2009)
- 3) Erni, R., Rossel, M.D., Kisielowski, C., and Dahmen, U., *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 096101 (2009)
- 4) Rose, H., *Ultramicroscopy*, **2**, 251 (1977)
- 5) Dekkers, N.H. and de Lang, H.D., *Optik*, **41**, 452 (1974)
- 6) Daberkow, I., Herrmann, K.H., and Lenz, F., *Ultramicroscopy*, **50**, 75 (1993)
- 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) Pennycook, S.J. and Jesson, D.E., *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 938 (1990)
- 10) Perovic, D.D., Rossow, C.J., and Howie, A., *Ultramicroscopy*, **52**, 353 (1994)
- 11) Okunishi, E., *et al.*, *Microsc. Microanal.*, **15**, Suppl. 2, 164 (2009)
- 12) Findlay, S.D., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 191913 (2009)
- 13) Findlay, S.D., *et al.*, *Ultramicroscopy*, **110**, 903 (2010)
- 14) Findlay, S.D., *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **3**, 116603 (2010)
- 15) Ishikawa, R., *et al.*, *Nature Mater.*, **10**, 278 (2011)
- 16) Shibata, N., *et al.*, *J. Electron Microsc.*, **59**, 473 (2010)
- 17) Shibata, N., *et al.*, *Nature Phys.*, **8**, 611 (2012)
- 18) Shibata, N., *et al.*, *Sci. Rep.*, **5**, 10040 (2015)
- 19) Pennycook, T.J., *et al.*, *Ultramicroscopy*, **151**, 160 (2015)
- 20) Müller, K., *et al.*, *Nature Comm.*, **5**, 5653 (2014)