1. 電子線結晶構造解析の最先端

高分解能 HAADF-STEM の結像理論

東京都立工業高等専門学校 渡辺和人

Kazuto WATANABE: Imaging in High Resolution HAADF-STEM

By improving coherence and brightness, HAADF-STEM enables us to obtain incoherent images with comparable resolution to HRTEM. This paper reviews imaging in the high resolution HAADF-STEM and the dynamical simulations on the basis of Bloch theory. Its capability for performing quantitative structural and compositional analysis is discussed as well. Finally the advantages and disadvantages of HAADF-STEM are presented.

1. はじめに

高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) は 1980 年代の後半になって格子縞の撮影に成功した。¹⁾その後、電子線の干渉性や輝度および収束性の向上によって高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) とほぼ同程度の空間分解能を得ることが可能になり、欠陥を含めた原子構造解析がナノレベルでできるようになった。^{2,6)}また、強度が原子番号に大きく依存するので、⁷⁾構成原子の区別や不純物濃度などの組成決定にもその威力を発揮し始めている。⁸⁾⁻¹⁰⁾さらに EELS を使った局所領域での電子状態の研究も活発に行われている。¹¹⁾⁻¹⁴⁾そこで、専門外でも HAADF-STEM の全体像が展望できるようにその結像理論を紹介するとともに問題点についてもふれる。

2. HAADF-STEM の概要

高分解能 HAADF-STEM の結像は図 1 のように 3 つの

図 1 HAADF-STEM の原理図. (Schematic diagram of HAADF-STEM.)

部分に分けることができる。1 番目は対物レンズによって収束した干渉性ビームを作る部分である。原理的には干渉性ビームは収束角を大きくすればより局在したプローブを形成するが、次章で説明するように対物レンズの球面収差、焦点外れの量および色収差によって制限を受ける。なお、HRTEM と異なり対物レンズは試料の前にある。2 番目は電子の結晶内の伝播を示す部分である。低指数入射の場合、ビームが原子柱の位置にくると結晶内でチャンネルリングして散乱を受ける。最後は散乱された電子を検知する部分である。検出角の設定によって BF-STEM、LAADF-STEM および HAADF-STEM がある。高角度で熱散漫散乱 (TDS) した電子のみを検知するには環状検出器を使うため暗視野像となる。

3. 収束した干渉性ビームの特徴

試料上面での入射電子線の強度分布を示したプローブ関数は以下のように partial plane wave の重ね合わせで表現できる。

$$P(\mathbf{R}, \mathbf{R}_0) = \left| \int A(\mathbf{K}_{\parallel}) \exp[-W(\mathbf{K}_{\parallel})] \exp[2\pi i(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \cdot \mathbf{K}_{\parallel}] D(\mathbf{K}_{\parallel}) d\mathbf{K}_{\parallel} \right|^2 \quad (1)$$

$\mathbf{K}_{\parallel}$ は入射電子 (平面波) の波数ベクトルの水平成分を示し、 $A(\mathbf{K}_{\parallel})$ は収束角を決めている絞りを表す。 $W(\mathbf{K}_{\parallel})$ は対物レンズの焦点外れの量 Δf と 5 次までの球面収差によって導入される位相差で、

$$W(\mathbf{K}_{\parallel}) = \pi \lambda K_{\parallel}^2 \left(C_s \lambda^2 K_{\parallel}^2 / 2 + \Delta f \right) + \pi \lambda^5 C_5 K_{\parallel}^6 / 3 \quad (2)$$

と表される。なお、焦点外れの量の定義によって符号が変わる点と z 方向の選択の仕方によって位相差 $W(\mathbf{K}_{\parallel})$ の符号が逆になる点に注意が必要である。包絡関数 $D(\mathbf{K}_{\parallel})$ は色収差係数 C_s 、加速の電圧変動 ($\Delta E/E$) および対物レンズの電流変動 ($\Delta I/I$) を使って示すと

図2 (a) C_s 補正をしない場合のプロープ関数の強度 (収束角: 10 mrad), (b) C_s correct した場合のプロープ関数の強度 (収束角: 28 mrad). ((a) Intensity of C_s uncorrected probe function, (b) Intensity of C_s corrected probe function.)

$$D(\mathbf{K}_{\parallel}) = \exp \left[-\frac{\pi^2 \lambda^2 \mathbf{K}_{\parallel}^4}{2} C_c^2 \left\{ \left(\frac{\Delta E}{E} \right)^2 + 4 \left(\frac{\Delta I}{I} \right)^2 \right\} \right] \quad (3)$$

となる.

図2は加速電圧 200 kV での現在普及している装置に対応した $C_s = 1.0$ mm ($C_s = 0.0$ mm) と球面収差を補正した装置 ($C_s = -0.073$ mm, $C_s = 100$ mm) の各プロープ関数の実空間での強度分布を示す. $C_s = 1.0$ mm の場合, 図1の最適な収束角は 10 mrad で色収差と5次の球面収差の効果はほとんど無視できる. 一方, C_s を補正した装置において収束角を 28 mrad にすると半値幅は小さくなるが色収差の効果は顕著になる. また, 5次の球面収差の効果も現れる. 球面収差を補正した装置ではプロープの局在と同時に副極大が小さくなるので, 分解能が向上し偽像が生じなくなり精密な構造解析が可能になる. しかしながら, 大きな収束角では包絡関数による減衰の効果が顕著になり重要な制限となる.

4. 熱散漫散乱 (TDS)

各原子の TDS は古典的に簡単に計算できる. すべての

図3 Si 単原子の弾性散乱強度と TDS の強度. (Intensities of elastic and thermal diffuse scattering from an isolated Si atom.) Debye-Waller 因子は 0.0045 nm^2 .

原子が独立に同じ振動数で振動する Einstein モデルで考えると Debye-Waller 因子は $\exp(-Bs^2)$ となる. ここで, $B=8\pi^2 \bar{u}_{\parallel}^2$ で $\bar{u}_{\parallel}$ は入射電子に垂直な方向の変位の平均を示し散乱角 θ と波長 λ を使って $s = \sin \theta / \lambda$ となる. 熱振動によって電子の強度は $\exp(-2Bs^2)$ 減少することになるので, その部分が TDS されることになる. 図3では1個の Si 原子の弾性散乱強度と TDS の強度を示している. 散乱角が大きくなると散乱の主役は弾性散乱から TDS に変わる. その結果, 環状検出器の内側の角度 (D_m) を大きくすると検出される電子は主に TDS に起因するとみなしてよい.

5. 動力学計算の現状

HAADF-STEM 像は後で示すように非干渉像とみなせるので, 輝点が正確に原子柱の位置に一致するため動力学計算は不要であるとする立場もある. しかしながら, 完全結晶でもプロープ関数の副極大による偽像の出現¹⁵⁾ や SrTiO₃ 内の軽原子である酸素原子のコントラストが増大することが指摘され,¹⁶⁾ 像の形成機構の検討だけでなく精密な構造解析および不純物濃度の決定には動力学計算は不可欠である. HAADF-STEM の結像過程で最も重要な部分は電子が結晶内をチャンネルングする部分である. HRTEM と異なるのは, それぞれのプロープの位置で斜めに入射した partial plane wave の計算を繰り返ししなければならないことである.

HAADF-STEM 像の初めての動力学計算は multislice 法によって行われた.¹⁷⁾ この方法は弾性散乱による計算である点と計算に膨大な時間を要する点に問題がある. その後 TDS を取り入れた計算手法が別々の研究者^{8), 18)} によって報告されているが膨大な計算時間の問題は解決していない. 一方, 次章で述べるように Bloch 波を使った方法は各プロープ位置での計算を繰り返し行わなくてもよいので HAADF-STEM 像の計算には大変有効である.

6. Bloch 波を使った動力学計算

Bloch 波を使った TDS による HAADF-STEM 像の計算を最初に行ったのは Pennycook と Jesson¹⁹⁾ である。この計算ではプローブ位置付近の電子の密度と TDS の散乱断面面積の積を使って強度計算をしている。電子の密度の計算は各原子柱の中心だけで行っているため δ 関数近似とされている。その後、Nellist と Pennycook^{20), 21)} は弾性散乱によって形成される HAADF-STEM 像の計算方法も提案している。どちらの場合でも non-dispersion 近似の範囲で像はプローブ関数と各原子柱の散乱強度に関係した object 関数の convolution で記述できる。簡単に言えば、像はプローブ関数の修正を受けた原子柱の散乱強度の和となるので非干渉像とみなせる。さらに、HAADF-STEM 像だけでなく、EDX および EELS を用いた元素分布像の計算もできる方法が提案されている。^{22), 23)} 一方、Bloch 波の計算を効率的に行うため環状検出器への TDS を吸収ポテンシャルで取り扱う方法が提案されている。²⁴⁾ この方法は HAADF-STEM 像だけでなく BF-STEM 像の計算も非常に短時間でできるため、この方法の概要を以下説明する。

結晶内の各 Bloch 波の励起振幅および透過係数は結晶の上面と下面の 2 カ所の境界条件から計算する。収束したビームの入射は

$$\Psi^0(\mathbf{R}, \mathbf{R}_0) = \int A(\mathbf{K}_{\parallel}) \exp[i\mathbf{K}_{\parallel} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)] \exp[-iW(\mathbf{K}_{\parallel})] D(\mathbf{K}_{\parallel}) d\mathbf{K}_{\parallel} \quad (4)$$

と書け、結晶内の波動関数は

$$\Psi^i(\mathbf{R}, \mathbf{R}_0) = \int A(\mathbf{K}_{\parallel}) \sum_i \alpha^i(\mathbf{K}_{\parallel}) C_g^i(\mathbf{K}_{\parallel}) \exp[i\{\mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{g}\} \cdot \mathbf{R} + k_z^i(\mathbf{K}_{\parallel}) z] \times \exp(-i\mathbf{K}_{\parallel} \cdot \mathbf{R}_0) \exp[-iW(\mathbf{K}_{\parallel})] d\mathbf{K}_{\parallel} \quad (5)$$

となる。 $\alpha^i(\mathbf{K}_{\parallel})$ は branch i の励起振幅を示し励起される Bloch の確率に対応している。 $C_g^i(\mathbf{K}_{\parallel})$ は固有ベクトル、 $k_z^i(\mathbf{K}_{\parallel}) = K_z + \lambda^i(\mathbf{K}_{\parallel}) + i\eta^i(\mathbf{K}_{\parallel})$ となる。 $\alpha^i(\mathbf{K}_{\parallel})$ は結晶上面での境界条件から行列表示の固有ベクトルと固有値を使えば、簡単に計算できる。ここで注目すべき点は固有ベクトルと固有値はそれぞれのプローブの位置で計算する必要がない点である。すなわち各 partial plane wave で 1 回計算すれば各プローブ位置の強度計算ができることを意味している。結晶の厚さを t とすると透過関数は

$$\Psi^2(\mathbf{R}, \mathbf{R}_0, t) = \int A(\mathbf{K}_{\parallel}) \sum_g T_g(\mathbf{K}_{\parallel}, \mathbf{R}_0, t) \exp[i\{\mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{g}\} \cdot \mathbf{R}] d\mathbf{K}_{\parallel} \quad (6)$$

となるので、プローブの位置 $\mathbf{R}_0$ の Fourier 空間 $\mathbf{Q}$ での強度は

日本結晶学会誌 第 47 巻 第 1 号 (2005)

$$\begin{aligned} \bar{I}(\mathbf{Q}) = & \int_g A(\mathbf{K}_{\parallel}) A(\mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{Q}) \\ & \exp[i\{-W(\mathbf{K}_{\parallel}) + W(\mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{Q})\}] \\ & \times T_g^*(\mathbf{K}_{\parallel}, t) T_{g-\mathbf{Q}}^*(\mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{Q}, t) d\mathbf{K}_{\parallel} \end{aligned} \quad (7)$$

となる。各透過係数 $T_g(\mathbf{K}_{\parallel}, t)$ も行列表示を使うと結晶下面の境界条件から計算できる。実空間での強度は

$$I_{\text{HAADF-STEM}}(\mathbf{R}_0, t) = \sum_{\mathbf{Q}} \bar{I}_{\mathbf{Q}}(t) \exp(-\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_0) \quad (8)$$

となる。そこでまず TDS を含めすべての吸収を考慮した結晶ポテンシャルで計算した弾性散乱波の全強度 I_{all} を計算する。次に TDS による散乱のなかで環状検出器への散乱を取り除いた結晶ポテンシャルで計算した弾性散乱波の全強度 I_{ex} を計算すれば環状検出器に散乱される強度は単純に差として計算できる。この方法は一見計算が複雑に見えるが結晶内のすべての場所の電子密度と散乱断面面積からの計算に比べて非常に簡単になる。

図 4 は ZnO の $[01\bar{1}0]$ 入射における HAADF-STEM 像の試料の厚さと式 (2) の焦点外れ量の依存性を示した計算結果である。白いコントラストの位置は Zn の原子柱に対応し厚さと焦点外れ量の依存性はほとんどない。なお、 $C_s = 1.0$ mm (加速電圧：200 kV, 収束角：10 mrad) のプローブでは酸素の原子柱は原子番号が小さいため白いコントラストとして検知することはできない。

次に、上記の強度が convolution 表示になるための条件を検討する。図 5a, 図 5b は加速電圧 200 kV での Si(011) の branch 1 と 2 の Bloch 波の励起振幅を $\mathbf{K}_{\parallel}$ の関数として二次元表示したものである。図 5c は分散関係を示し、図 5d, 図 5e は各 Bloch 波の実空間での強度分布を示している。神戸²⁵⁾ が指摘したように branch 1 の分布は s -like で branch 2 は s^* -like の局在を示す。Branch 1 の励起振幅は白い円で示したディスク内で一定と近似する。さらに分散関係から強く局在している branch 1 の固有値の $\mathbf{K}_{\parallel}$ 依存

図 4 $[01\bar{1}0]$ 入射の ZnO の厚さと焦点外れ量に対する HAADF-STEM の計算像。(Through focal and thickness series of simulated HAADF-STEM images of a $[01\bar{1}0]$ ZnO crystal.)

性はほとんど無視できる。そこで式 (7) の透過係数の $\mathbf{K}_{\parallel}$ 依存性がないとすると

$$\begin{aligned}\bar{I}(\mathbf{Q}) &= \sum_g T_g^*(0, t) T_{g-Q}^*(0, t) \int \sum_g A(\mathbf{K}_{\parallel}) A(\mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{Q}) \\ &\quad \exp[i\{-W(\mathbf{K}_{\parallel}) + W(\mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{Q})\}] d\mathbf{K}_{\parallel} \\ &= o(\mathbf{Q}, t) \cdot p(\mathbf{Q})\end{aligned}\quad (9)$$

となる。その結果、実空間での強度は各原子柱の散乱強度に関係した object 関数とプローブ関数の convolution の関係になる。

群論で使われる射影演算子を使って固有値計算を単純化する方法は HRTEM 像の計算ですでに報告されている。

図5 (a) と (b) は Si (011) の入射角に対する Bloch 波 1 と 2 の励起振幅を $\mathbf{K}_{\parallel}$ の関数として二次元表示したもので、円は 10 mrad の絞りに対応。(c) は各 Bloch 波の分散関係、(d) と (e) は branch 1 と 2 の強度分布、○は射影した原子位置に対応。(a) Excitation amplitudes for Bloch waves 1 and 2 in (a) and (b). Circles mark 10 mrad. Dispersion relation in (c). Amplitudes for Bloch waves 1 and 2 in (d) and (e). Projected atomic positions are denoted by small circles.)

HAADF-STEM では並進対称性を使うことによって固有値計算のブロック対角化以外に partial plane wave の数を減らすことができる。その結果、HAADF-STEM 像の計算の大幅な高速化と記憶容量の減少が可能になる。²⁶⁾ 一見対称性を使っているのに欠陥には使えないように思えるが、鏡映面が存在すれば partial plane wave の計算量は半分になる。また、超格子を使っても対称性が存在すれば、同様の議論ができるので大幅な計算時間の短縮が可能になる。

7. 現状と問題点

ここでは HRTEM 像との比較から、HAADF-STEM の現状と問題点を述べる。図 6 はほぼ同じ領域での Si/SiO₂ 界面付近の HRTEM 像と HAADF-STEM 像を示している。HRTEM 像は HAADF-STEM 像に比べて S/N 比は高くさらに表面のアモルファス層の影響が少ないので比較的簡単に質の高い高分解能像を得ることができる。一方 HAADF-STEM 像は装置の不安定性によって走査ビームが影響を受けて像が歪むとともに試料のドリフトによっても像がぼけるので S/N 比は低い。さらに表面のアモルファス層の影響も受けやすいので質の高い高分解能像を得るには良質な試料づくりと高度な技術が要求される。しかしながら、HAADF-STEM 像では非干渉像のため界面付近において HRTEM でよく生じる Fresnel 効果はほとんどない。またアモルファス層は granular contrast を示さずほぼ均一なコントラストになるので、²⁷⁾ 界面近傍の原子構造の決定に非常に有効である。この性質を使って高分解能 HAADF-STEM 像から直接 Si/SiO₂ 界面付近には結晶性 SiO₂ が存在しないことが最近明らかになった。²⁸⁾ 各部分に挿入された計算像から動力学計算はよく実験像を再現していることも確認できる。なお、低い S/N 比の解消策として、いくつかの画像処理方法が提案され成果を挙げている。^{29), 30)}

図6 SiO₂/Si 界面の (a) HRTEM 像と (b) 高分解能 HAADF-STEM 像。それぞれの計算像を挿入。(a) HRTEM and (b) high resolution HAADF-STEM images of the SiO₂/Si interface. Simulated images are superimposed.)

8. おわりに

この10年で飛躍的な発展を遂げたHAADF-STEMはナノメートル以下の局所領域の構造解析や組成決定には最も有力な手法であると思われる。最近海外で球面収差補正をした装置が稼動し、より局在したプローブによって精密な構造・組成分析が行われている。ここでは触れなかったが、HAADF-STEMとEELSを組み合わせて局所領域での原子構造と電子状態を調べる研究も積極的に展開され、欠陥の構造解析と電子状態を直接議論できる段階に入った。しかしながら、HAADF-STEM自身まだ完成されておらず進展中である。この記事が読者諸賢の興味を惹き、広範な対象への応用だけでなく新たな装置開発や基礎理論の構築の一助となれば幸いである。

謝 辞

一緒にHAADF-STEMの研究を進めてくれている東京理科大学の山崎貴司博士、中西伸登博士とMIRAIプロジェクトの菊地吉男博士に深く感謝の意を表します。また、著者のHAADF-STEMの研究は塩尻詢先生に示唆していただいていたものです。

文 献

- 1) S. J. Pennycook and L. A. Boatner: *Nature* **336**, 565 (1988).
- 2) Y. Xin, S. J. Pennycook, N. D. Browning, P. D. Nellist, S. Sivananthan, F. Omnes, B. Beaumont, J. P. Faurie and P. Gibart: *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2680 (1998).
- 3) S. J. Pennycook and D. E. Jesson: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 938 (1990).
- 4) K. Mitsuishi, M. Kawasaki, M. Takeguchi and K. Furuya: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3082 (1999).
- 5) E. Abe, S. J. Pennycook and A. P. Tsai: *Nature* **421**, 347 (2003).
- 6) K. Watanabe, J. R. Yang, S. Y. Huang, K. Inoke, J. T. Hsu, R. C. Tu, T. Yamazaki, N. Nakanishi and M. Shiojiri: *Appl. Phys. Lett.* **82**, 718 (2003).
- 7) A. Howie: *J. Microsc.* **117**, 11 (1979).
- 8) S. C. Anderson, C. R. Birkeland, G. R. Anstis and D. J. H. Cockayne: *Ultramicroscopy* **69**, 83 (1997).
- 9) M. F. Chisholm, A. Maiti, S. J. Pennycook and S. T. Pantelides: *Phys. Rev. Lett.* **81**, 132 (1998).
- 10) T. Yamazaki, K. Watanabe, Y. Kikuchi, M. Kawasaki, I. Hashimoto and M. Shiojiri: *Phys. Rev.* **B61**, 13833 (2000).
- 11) P. E. Batson: *Nature* **366**, 727 (1993).
- 12) A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Brazul and H. Y. Hwang: *Nature* **419**, 378 (2002).
- 13) L. J. Allen, S. D. Findlay, A. R. Lupini, M. P. Oxley and S. J. Pennycook: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 105503 (2003).
- 14) P. E. Batson, N. Dellby and O. L. Krivanek: *Nature* **418**, 617 (2002).
- 15) K. Watanabe, T. Yamazaki, Y. Kikuchi, Y. Kotaka, M. Kawasaki, I. Hashimoto and M. Shiojiri: *Phys. Rev.* **B63**, 085316 (2001).
- 16) T. Yamazaki, M. Kawasaki, K. Watanabe, I. Hashimoto and M. Shiojiri: *J. Electron Microscopy* **50**, 517 (2001).
- 17) E. J. Kirkland, R. F. Loane and J. Silcox: *Ultramicroscopy* **23**, 77 (1987).
- 18) K. Ishizuka: *Ultramicroscopy* **90**, 83 (2002).
- 19) S. J. Pennycook and D. E. Jesson: *Ultramicroscopy* **37**, 14 (1991).
- 20) S. J. Pennycook, B. Rafferty and P. D. Nellist: *Microsc. Microanal.* **6**, 343 (2000).
- 21) P. D. Nellist and S. J. Pennycook: *Ultramicroscopy* **78**, 111 (1999).
- 22) L. A. Allen, S. D. Findlay, M. P. Oxley and C. J. Rossouw: *Ultramicroscopy* **96**, 47 (2003).
- 23) L. A. Allen, S. D. Findlay, A. R. Lupini, M. P. Oxley and S. J. Pennycook: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 105503 (2003).
- 24) K. Watanabe, T. Yamazaki, I. Hashimoto and M. Shiojiri: *Phys. Rev.* **B64**, 115432 (2001).
- 25) K. Kambe: *Ultramicroscopy* **10**, 223 (1982).
- 26) K. Watanabe, E. Asano, T. Yamazaki, Y. Kikuchi and I. Hashimoto: *Ultramicroscopy* **102**, 13 (2004).
- 27) T. Yamazaki, K. Watanabe, N. Nakanishi and I. Hashimoto: *Ultramicroscopy* **99**, 125 (2004).
- 28) N. Nakanishi, Y. Kikuchi, T. Yamazaki, E. Okunishi, K. Watanabe and I. Hashimoto: *Phys. Rev.* **B70**, 1 (2004).
- 29) A. J. McGibbon, S. J. Pennycook and J. E. Angelo: *Science* **269**, 519 (1995).
- 30) K. Watanabe, Y. Kotaka, N. Nakanishi, T. Yamazaki, I. Hashimoto and M. Shiojiri: *Ultramicroscopy* **92**, 191 (2002).

プロフィール

渡辺和人 Kazuto WATANABE
 東京都立工業高等専門学校
 Tokyo Metropolitan College of Technology
 〒140-0011 品川区東大井 1-10-40
 1-10-40 Higashiooi, Shinagawa 140-0011, Japan
 e-mail: watanabe@tokyo-tmct.ac.jp
 専門分野：電子回折、格子欠陥