原子分解能収差補正 STEM と低加速への発展

沢田英敬¹・佐々木健夫¹・奥西栄治¹・末永和知²¹日本電子株式会社 ☎ 196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2²産業技術総合研究所 ☎ 305-8568 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5

(2013 年 2 月 5 日受付; 2013 年 2 月 12 日掲載決定)

Aberration Corrected STEM in Atomic Resolution and Resolution Enhancement
in Low-Voltage MicroscopeHidetaka SAWADA¹, Takeo SASAKI¹, Eiji OKUNISHI¹ and Kazutomo SUENAGA²¹JEOL Ltd., 3-1-2 Musashino, Akishima, Tokyo 196-8558²Nanotube Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

(Received February 5, 2013 ; Accepted February 12, 2013)

The geometrical limitations of resolution caused by third-order spherical aberration were overcome with the development of practical aberration correctors. Spherical aberration correctors for probe-forming systems have been widely used in high-resolution structural and analytical studies. The performance of the microscope at medium acceleration voltages was sufficiently improved for resolving the atomic position and performing chemical analysis on an atomic level. We demonstrated that a low voltage microscope had the ability to facilitate atomic-resolution imaging and analytical study.

KEYWORDS : aberration correction, atomic resolution, STEM, Ronchigram, low-voltage

1. は じ め に

1.1 TEM と STEM

高分解能透過型電子顕微鏡法 (transmission electron microscope : TEM) では原子尺度の構造情報を CCD カメラ等で記録することが可能である。視野を同時に観察できるので、材料の変化を捉える技術 (その場観察) が適用可能である。高分解能 TEM の場合、特定の条件以外では像の強度と原子位置は対応しない場合もあり、構造解析には像シミュレーションとの比較が必要である。透過型電子顕微鏡では、広げた電子線を試料に対して照射し透過像を観察する TEM に加えて、細く絞った電子線を試料上で走査して像を観察する走査透過型電子顕微鏡法 (scanning transmission electron microscope : STEM) を用いることができる。高角散乱環状暗視野走査透過型顕微鏡法 (high angle annular dark field : HAADF) において

は、原子番号が大きくなるほど強度情報が大きくなる (Z コントラスト) ため、一般的には像解釈に複雑性が少ない利点がある。また、STEM 法では各種分析法と組み合わせることで各点ごとの化学情報を取得することもできる。

1.2 収差補正 STEM の普及

1990 年後半から透過型電子顕微鏡に収差補正技術が実際に導入され分解能が向上した^{1,2)}。収差補正装置は 2000 年代の初め頃から広く普及し、性能向上した装置が汎用的に使われるようになった³⁾。球面収差補正装置が STEM に汎用的に搭載されるようになり、収差による裾のない細いプローブが試料上で実現可能となった。このプローブを用いて HAADF 観察を実施すれば、原子番号の違いを可視化できる。また、各種分析法と組み合わせれば、原子尺度での構造観察・分析が可能である。

STEM は TEM に比べて色収差による分解能低減の効果を受けにくいため、報告されている原子構造像の分解能としては TEM より STEM のほうが高い (線分解能は

TEM が上)。加速電圧 300 kV の電子顕微鏡では、GaN 単結晶を [211] 方向から観察した高分解能 HAADF 像で、63 pm はなれた Ga-Ga 原子コラムを分離して撮影した報告がある^{4,5)}。さらに、Ge [114] 方向から観察した HAADF 像において、Sub-50 pm の分解能達成の報告もある^{6,7)}。

近年使われるようになってきた環状型明視野観察 (annular bright field: ABF)^{8,9)}は、原子がないところに干渉によりコントラストが生まれる効果が電子光学的に低減された観察法であり、HAADF イメージング同様に像解釈に複雑性が少ない利点がある。ABF 法を用いれば軽元素の可視化が可能である^{10,11)}。この観察法では (たとえば) 12 mrad~24 mrad 程度の領域を結像に用いるので、広角度位相が揃ったプローブ形成に収差補正が必要不可欠である。

ここでは、収差補正により発展してきた原子分解能 STEM の性能について述べる。また、収差補正技術により発展した低加速電子顕微鏡の分解能発展についても紹介する。

2. 収差補正 STEM によるプローブ形成

Fig. 1 は、プローブ形成に寄与する収差が可視化できる Ronchigram 図形¹²⁾を実験的に撮影したものである。収差補正しない状態では、位相が揃っていることを示すコントラストが均一な領域が半角 11 mrad 程度に制限されている (Fig. 1 (a))。Fig. 1 (a) では球面収差係数 $C_s = 0.5$ mm の高分解能タイプの対物レンズポールピースを用いている。位相が揃っている角度領域を制限して

いる要因は、円筒対称型幾何収差の三次球面収差である (Fig. 1 (b))。収差補正後では三次球面収差が補正され (Fig. 1 (c))、位相が揃ってプローブ形成に寄与できる角度領域が 4 倍ほど広がっている (Fig. 1 (d))。

Fig. 2 は、加速電圧 200 kV において収差補正前後の同じ電流量を想定した STEM プローブの計算結果を示している。それぞれ計算条件として、収差補正前は $C_s = 0.5$ mm、収差補正後は $C_s = 0$ mm としている。位相が揃っている領域を Ronchigram 図形観察から考慮し、実験の実績からそれぞれ収束半角 13 mrad および 24 mrad と設定した。両者とも色収差係数 $C_c^* = 1.4$ mm の計算結果である。Fig. 2 (b) に見られるように、収差補正後では電流が中心に集まったより鋭く絞れたプローブが形成されている。収差補正後では幾何収差 (三次球面収差) の補正により大きな収束角を用いることができるため、回折収差が大幅に低減できている。電子ビームの広がりをも、D59 (59% の電流が存在するビーム径: 分解能の指標に使われる) で評価すると、補正前が D59 = 0.36 nm であったのが、収差補正後は D59 = 0.12 nm と計算された。収差補正前 (Fig. 2 (a)) に見られるプローブの裾が、収差補正後では見られないことが主たる理由である。この電子線が試料上を走査すれば、原子レベルの構造解析が可能となる。目的の原子位置のみに電子を照射できるプローブを試料上で実現できるため、S/N の高い像や分析データが得られる。

Fig. 1. (color online). Ronchigram pattern at 200 kV. (a) Experimental Ronchigram (b) Calculated phase 2D map, before spherical aberration (C_s) correction. (c) Experimental Ronchigram (d) Calculated phase 2D map, after C_s correction.

Fig. 2. Calculated probe shape. (a) Before C_s correction. (b) After C_s correction. Vertical axes are identical in (a) and (b).

3. 収差補正技術を用いた高分解能 STEM

3.1 200 kV 高分解能 STEM

Fig. 3 (a) は、加速電圧 200 kV の日本電子製原子分解能分析電子顕微鏡 (JEM-ARM200F) の装置の外観であり、CEOS 社製収差補正装置 (STEM Corrector) が搭載されている。収差補正技術により、原子レベルまで絞れたビームを用いる場合、装置の機械的・電氣的安定度が非常に重要な技術となってくる。電子顕微鏡基本体自体、高分解能に特化した装置が用いられるようになってきた。

Fig. 3 (b) は収差補正装置を搭載した STEM の光学系構成概略図である。この収差補正装置は Rose¹³⁾ によって提案され、Haider¹⁴⁾ らによって具現化された二段六極子

Fig. 3. (color online). (a) Appearance of an atomic high-resolution analytical microscope with aberration corrected STEM. (b) Schematic of optical system of STEM with a two-hexapole type aberration corrector.

極子型球面収差補正系を用いている。現在商用機として最も広く用いられている補正装置である。収差補正装置に二段の六極子が装備され、一段の六極子から三回非点と負の球面収差が発生する。二段目の六極子では逆向きの三回非点を発生させ、三回非点は全体として打ち消す。二段目でも発生する負の球面収差は一段目との合成として、対物レンズの負の球面収差補正に用いる。

Fig. 4 は、収差補正 STEM を搭載した 200 kV 高分解能装置を用いて観察した Ge [112] HAADF 像である。白く観察される強度が Ge 原子カラムに相当する。この方向から原子カラムを観察すると隣り合う原子カラムとの距離が、82 pm である。この原子間隔の Ge-Ge ダンベルを明瞭に結像することができており、試料上で電子線プローブが実際に 0.1 nm 以下レベルまで絞れていることがわかる。

3.2 高分解能分析 STEM

Fig. 5 (a) は、GaAs 単結晶を [001] 方向から観察し

Fig. 4. (a) High-resolution HAADF Image of Ge [112] crystalline specimen. (b) the power spectrum from Fig. 4 (a).

Fig. 5. (color online). Simultaneous acquisition of atomic-resolution EELS and EDS analytical mapping (200 kV). 32 × 32 pixels. Current is 0.5 nA. (a) HAADF image of GaAs [001] crystalline specimen. (b) the atomic resolution EELS mapping. (c) The atomic resolution EDS mapping.

た原子分解能 HAADF 像である。GaAs は原子番号が二つしか異ならないため、像強度から Z コントラスト法を用いた原子カラム識別は一般的に困難である。Fig. 5 (b) および (c) は、奥西ら¹⁵⁾が行った原子分解能電子線エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS) と、電子線 X 線分散法 (Electron Dispersive X ray Spectroscopy: EDS) を同時に用いた原子分解能化学分析 Mapping 像である。1 ピクセルごとに EELS や EDS 情報を蓄積しているため、それぞれ原子種に相当するスペクトラムを用いて、像を描けば原子位置の原子種が化学情報として可視化できる。原子番号の差が近接している場合でも、収差補正 STEM での原子レベルに絞れた鋭い電子ビームを用いれば化学情報として原子種を識別可能である。

4. 収差補正技術の低加速への展開

4.1 低加速 STEM の高分解能化

色収差の影響が大きい低加速電圧でも、STEM では色収差による分解能低減の効果が少ないため原子分解能の実現に、より有利である。電子顕微鏡においては、電子線の波長を短くすることによって、分解能向上を図ってきた歴史がある。収差補正技術が確立されると、低加速電子顕微鏡においても高分解能化が可能となり、世界的に低加速観察が盛んになってきた。Knock-on Damage が試料に対して少なく、散乱断面積の大きいことが低加速化の特長である。大電流で比較的長時間同じ位置にプローブをとどめて行う分析 (EELS や EDS) 時のダメージ低減に有利である。我々も、JST の CREST 末永プロジェクト (2006~2011) において原子分解能低加速電子顕微鏡を開発し研究成果を発表してきた。さらにそれを継続した JST 研究加速プロジェクト (2012~2016) で低加速電子顕微鏡開発を行っている。原子尺度の小さいプローブを低加速で用いた成果をここでは紹介する。

4.2 三段六極子型球面収差補正装置

低加速の場合、電子線の波長の増大に伴い回折収差の影響が大きくなる。二段六回場の球面収差補正装置を用いた場合、残留収差として六回非点が必然的に残ってしまう¹⁶⁾。高い空間分解能を保持するためには大きな角度までの収差補正が必要となる。そのために高次収差である六回非点の補正が鍵となる。JST CREST 末永プロジェクトにおいては三段十二極子用いた新しい球面収差補正装置 (デルタ型球面収差補正装置) を開発した¹⁶⁾。デルタ型球面収差補正装置 [Fig. 6 (b)] では、十二極子で発生させる三回非点を特定の角度関係に設定する。三回場を回転しながら負の球面収差を発生させるとともに、六回非点を零にしている。その結果、Ronchigram

Fig. 6. (color online). (a) Appearance of the atomic-resolution low-voltage microscope (TripleC No1), developed under JST-CREST Suenaga project. (b) Schematic of optical system of STEM with a Delta corrector System.

Fig. 7. Experimental ronchigram pattern after aberration correction using Delta corrector system. Accelerating voltage is 60 kV.

を用いた収差補正能力見積もりでは、STEM プローブ形成に寄与する位相が揃っていることを示す Ronchigram 上でのコントラストのフラットな領域が 71 mrad まで広がった [Fig. 7]。デルタ型球面収差補正装置を搭載した低加速分析電子顕微鏡の外観を Fig. 6 (a) に示す^{17,18)}。色収差を低減するために冷陰極電子銃 (Cold Field Emission Gun: CFEG) を搭載している¹⁹⁾。

4.3 加速電圧 60 kV, 30 kV における原子分解能観察

Fig. 8 は、300 kV から 30 kV までの様々な加速電圧を用いて観察した Si [110] の HAADF 像である。下に用いた実験条件での計算プローブを提示している。300 kV, 200 kV, 80 kV の加速電圧では、R005 (CREST 高柳プロジェクト)⁶⁾や JEM-ARM200F を用いて撮影した。300 kV や 200 kV では 136 pm の間隔離れた Si-Si 原子カラムが明瞭に分離されている。原子カラム位置も小さくイメージングされている。一方、加速電圧 60 kV および 30 kV は低加速原子分解能分析装置 (TripleC No1) を用

Fig. 8. HAADF Image (Experimental raw data) using each accelerating voltage (λ : wavelength). The calculated probe shapes are shown below using corresponding experimental condition.

いて観察した像である^{17,18)}。60 kVの低加速電圧の収差補正 STEM装置を用いた場合でも、136 pmの間隔のSi-Si原子カラムを分離できている。さらに、加速電圧30 kVの極低加速で撮影したHAADF像においても、Si-Si原子カラムが分離されて撮影できている。極低加速においても、低エネルギー幅電子銃光源、低色収差対物レンズ、高次収差補正装置を用いれば、STEMプローブは原子レベル尺度まで絞ることが可能である²⁰⁾。

Fig. 9は、単原子(Er)を内包したC₈₂を含んだ単層カーボンナノチューブ(ピーポット)(Fig. 9 (a))の高分解能暗視野STEM像である¹⁸⁾。加速電圧はそれぞれ60 kV (Fig. 9 (b))と30 kV (Fig. 9 (c))である。低加速で観察すると単原子もKnock-On damage等ではじき出されることなく、像観察ができる。ただ、60 kVでは電子線によるダメージを受けやすいC₈₂が損傷・融合している箇所が多く見られる。一方30 kVで観察した場合は、C₈₂も構造を保ち電子線によるダメージが低減された状態で構造解析が行えることがわかる。

4.4 極低加速30 kVにおける単原子化学分析

先に結晶中の原子カラムにおいて原子分解能化学Mappingが行えることを示した。これを単原子に応用する場合、EELSあるいはEDS Mappingでは比較的大きな電流を用いかつ滞留時間の比較的に長い電子線走査時間が必要のため、対象の単原子が高加速電子線によりはじき出されたり、単原子を保持されているカーボン系材料の電子線損傷・保持構造の乱れがより著しく問題となる。そこで、十分に低加速での構造解析が重要となってくる²¹⁾。**Fig. 10**は、加速電圧30 kVで末永ら²²⁾が実施した化学分析Mappingである。カーボンナノチューブの中にC₈₂のフラレンが連なって内包されている。その

Fig. 9. (color online). (a) A models of fullerene molecules with metal atoms. ADF images of metallofullerene peapods (Er@C₈₂ encapsulated in SWNT) at 60 kV (b) and 30 kV (c).

C₈₂の中に、CeとLaをドーピングしたものを試料として用いている。**Fig. 10** (a)は暗視野観察像であるが、原子番号の違いが大きいため像強度からの原子種同定は困難である。**Fig. 10** (b)はそれぞれの原子から取得したスペクトルである。異なるエネルギー位置に吸収端が現れそれぞれの原子が、LaとCeで構成されていることがわかる。各点ごとからEELS情報を取得して、原子種に由来する吸収端を用いて画像を再描画するとそれぞれの位置に相当する原子種情報を描くことができる(**Fig. 10** (c))。原子レベルまで絞れた低加速電子線を用いれば、単原子の原子種特定や、さらに進んで化学情報の分析が行える。末永ら²³⁾によって、原子一層からなるグラフェンの端と内部での炭素吸収端(K edge)の電子構造

Fig. 10. (color online). (a) ADF image of peapods with La@C₈₂ and Ce@C₈₂ at 30 kV. (b) Electron energy loss spectrums from each atom. (c) ADF image and 2D EELS mapping using N edge (La), N edge (Ce) and E edge (C). (d) Superimposed chemical 2D mapping image from (c).

が異なることが低加速電子顕微鏡収差補正 STEM と EELS を組み合わせた研究で報告されている。

5. 最 後 に

収差補正 STEM は、原子レベルの構造解析において偽造等の混入が比較的少なく (Robust)、多芸 (Versatile) な構造観察・分析手法として近年透過型電子顕微鏡において重宝されている。STEM においては、分析と組み合わせて使用されることが期待されるため、電子線ダメージを低減させたより低加速での観察が進んでいることを紹介した。

謝 辞

本研究は、JST (科学技術振興団) の研究加速プロジェクト (末永プロジェクト) の支援を受けて行われた。

文 献

- 1) M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius and K. Urban : *Nature* **392**, 768 (1998).
- 2) O.L. Krivanek, M. Dellby and A.R. Lupini : *Ultramicrosc.* **78**, 1 (1999).
- 3) H. Sawada, T. Tomita, M. Naruse, T. Honda, P. Hambridge, P. Hartel, M. Haider, C.J.D. Hetherington, R.C. Doole, A.I. Kirkland, J.L. Hutchison, J.M. Titchmarsh and D.J.H. Cockayne : *J. Electron Microsc.* **54**, 123 (2005).
- 4) H. Sawada, F. Hosokawa, T. Kaneyama, T. Ishizawa, M. Terao, M. Kawazoe, T. Sannomiya, T. Tomita, Y. Kondo, T. Tanaka, Y. Oshima, Y. Tanishiro, N. Yamamoto and K. Takayanagi : *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L568 (2007).
- 5) C. Kisielowski, B. Freitag, M. Bischoff, H.L.S. Lazar, G. Knippels, P. Tiemeijer, M. Stam, S. Harrach, M. Stekelenburg, M. Haider, H. Muller, P. Hartel, B. Kabius, D. Miller, I. Petrov, E. Olson, T. Donchev, E.A. Kenik, A. Lupini, J. Bentley, S. Pennycook, A.M. Minor, A.K. Schmid, T. Duden, V. Radmilovic, Q. Ramasse, R. Erni, M. Watanabe, E. Stach, P. Denes and U. Dahmen : *Microsc. Microanal.* **14**, 454 (2008).
- 6) H. Sawada, Y. Tanishiro, N. Ohashi, T. Tomita, F. Hosokawa, T. Kaneyama, Y. Kondo and K. Takayanagi : *J. Electron Microsc.* **58**, 357 (2009).
- 7) R. Erni, M.D. Rossell, C. Kisielowski and U. Dahmen : *Phys. Rev. Lett.* **102**, 096101 (2009).
- 8) E. Okunishi, H. Sawada and Y. Kondo : *Micron* **43**, 7 (2012).
- 9) F.D. Scott, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo and Y. Ikuhara : *Ultramicrosc.* **110**, 903 (2010).
- 10) Y. Oshima, H. Sawada, F. Hosokawa, E. Okunishi, T. Kaneyama, Y. Kondo, S. Niitaka, H. Takagi, Y. Tanishiro and K. Takayanagi : *J. Electron Microsc.* **59**, 457 (2010).
- 11) R. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, F. Hosokawa and E. Abe : *Nat. Mater.* **10**, 278 (2011).
- 12) H. Sawada, T. Sannomiya, F. Hosokawa, T. Nakamichi, T. Kaneyama, T. Tomita, Y. Kondo, T. Tanaka, Y. Oshima, Y. Tanishiro and K. Takayanagi : *Ultramicroscopy* **108**, 1467 (2008).
- 13) H. Rose : *Optik* **85**, 19 (1990).
- 14) M. Haider, S. Uhlemann and J. Zach : *Ultramicroscopy* **81**, 163 (2000).

- 15) M. Watanabe, E. Okunishi and T. Aoki : *Microsc. Microanal.* **16** (Suppl. 2), 66 (2010).
- 16) H. Sawada, T. Sasaki, F. Hosokawa, S. Yuasa, M. Terao, M. Kawazoe, T. Nakamichi, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto and K. Suenaga : *J. Electron Microsc.* **58**, 341 (2009).
- 17) H. Sawada, F. Hosokawa, T. Sasaki, T. Kaneyama, Y. Kondo and K. Suenaga : *Advances in Imaging and Electron Physics* **168**, 297 (2011).
- 18) T. Sasaki, H. Sawada, F. Hosokawa, Y. Kohno, T. Tomita, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, Y. Sato, K. Suenaga, J. *Electron Microsc.* **59**, S7 (2010).
- 19) Y. Kohno, E. Okunishi, T. Tomita, I. Ishikawa, T. Kaneyama, Y. Ohkura, Y. Kondo and T. Isabell : *Microscopy and Analysis* **24**, 59 (2010).
- 20) T. Sasaki, H. Sawada, E. Okunishi, F. Hosokawa, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto, K. Suenaga : *Micron* **43**, 551 (2012).
- 21) K. Suenaga, Y. Sato, Z. Liu, H. Kataura, T. Okazaki, K. Kimoto, H. Sawada, T. Sasaki, K. Omoto, T. Tomita, T. Kaneyama and Y. Kondo : *Nat. Chem.* **1**, 415 (2009).
- 22) K. Suenaga, Y. Iizumi and T. Okazaki : *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **54**, 33508 (2011).
- 23) K. Suenaga and M. Koshino : *Nature* **468**, 1088 (2010).