収差補正走査透過電子顕微鏡を用いた環状明視野法による軽元素位置の直接観察*

奥西 栄治^{*1}・石川 勇^{*1}・沢田 英敬^{*1}
細川 史生^{*1}・堀 まどか^{*1}・近藤 行人^{*1}

Visualization of Light Elements using Annular Bright Field Imaging with a Cs-corrected Scanning Transmission Electron Microscope*

Eiji OKUNISHI^{*1}, Isamu ISHIKAWA^{*1}, Hidetaka SAWADA^{*1},
Fumio HOSOKAWA^{*1}, Madoka HORI^{*1} and Yukihiro KONDO^{*1}^{*1}EM Business Unit, JEOL Ltd., 1-2 Musashino 3-Chome, Akishima, Tokyo, 196-8558, Japan

(Received October 25, 2010, Accepted February 5, 2011)

Most functional materials (ceramics, semi-conductor and metallic alloys) contain not only heavier elements but also light elements, such as oxygen, nitrogen and carbon. It is important to know the atomic arrangement of these elements. However, High angle annular dark field (HAADF) images of those materials usually do not produce any contrast from the light element columns, because the contrast in the image is approximately proportional to the square of the atomic number. Annular bright field (ABF) imaging by Scanning transmission electron microscope (STEM) has recently been found as a novel technique to visualize light elements and heavier elements in the same image. The recent theoretical study by Findley et al.^{7,8)} reveals that ABF imaging produces robust dark contrast on atomic columns which is non-oscillating: independent of sample thickness and of the focus of its image. This characteristic of the ABF imaging results in easily interpretable images unlike STEM BF imaging. This paper describes experimental details about results of the visualization of light elements for three ceramics (two oxides and one nitride) using an ABF imaging technique.

1. はじめに

金属、セラミクス、半導体といった材料中における原子の位置や分布を知ることは、その材料が示す特性の源を理解する重要な知見の一つである。この目的を含めて透過型電子顕微鏡 (TEM) は空間分解能の高さから幅広く材料開発に利用されている。材料中の原子配列を可視化する方法の一つとして、高角に散乱された電子によって形成される走査透過電子顕微鏡 (STEM) 法、すなわち高角環状暗視野 (HAADF) 法がよく知られている。最近の球面収差補正装置の登場により HAADF/STEM 法では、その分解能がサブオングストロームに達している¹⁻³⁾。HAADF 法により観察された像は、通常の TEM の高分解能像とは違い、非干渉像である。そのためフォーカスや試料厚みにより像のコントラストが複雑に変化することはない、そのコントラストは原子番号 Z のおおよそ 2 乗に比例するという特徴を持っている。つまり HAADF 法は原子配列の直接観察を比較的容易に行うことができ、そのコントラストから原子種も判別しうる手法であるといえる。しかし HAADF 法では、散乱能の大きな比較的重元素の信号が強すぎ、散乱能の小さな炭素、窒素、酸素等の軽元素の可視化は困難な場合が多い。一方 STEM における明視野 (BF) 像は相反定理により TEM の明視野像と等価なコントラストを与える。その像コントラストは、試料が弱位相物体近似の成り立つ十分薄い領域において原子番号にほぼ比例する。STEM における明視野像は透過電子を STEM 検出器で検出して得られる。通常 STEM は大きな角

Fig. 1 Schematic of the detection geometry for STEM-BF imaging. The Cs-corrected probe produces a larger convergence semi-angle and a larger bright field Disc (Transmitted Disc).

度 (10 mrad 程度) で収束した電子プローブを用いていることから、**Fig. 1** のように透過電子はディスク状に分布する。また収差補正機が用いられることにより得られる微小プローブの収束角は 20~30 mrad 程度となる。**Fig. 2** に SrTiO₃ を 100 方位から検出角度を変化させて観察した例を示す。この様に STEM-BF 像は、その検出角度を変化させることによりコントラストが大きく変化する。前述した相反

* 平成22年2月5日 2009年度 NIMS ナノ計測センターシンポジウムで発表

^{*1} 日本電子株式会社 EM ビジネスユニット (〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3丁目1-2)

Fig. 2 Dependence of the contrast of STEM images on the collection angle. (a) HAADF, (b) BF with Large collection angle, (c) BF with small collection angle.

The gray dotted line shows the position of bright field disc and the white circle shows the position of the STEM detector in figure. Contrast of BF image strongly depends on collection angle.

定理によれば、TEMにおける高分解能像と等価な像は Fig. 2(c)に示すような透過ディスク内の中心領域のみを用いて検出すると得られる。Fig. 2(b)のように大きな角度範囲を検出してSTEM像を得るとHAADF像のコントラストが反転した強度分布を持つ像が得られる。この像はHAADF像と同様に試料の厚みやフォーカスにコントラストが依存して変化することは少ないことが報告されている^{4,5)}。

このようにSTEMの明視野像はその検出角度を変化させることでその像が変化する。最近我々はその透過ディスク内を環状に検出する環状明視野(ABF)法を行うことにより、軽元素のコントラストが向上し、軽元素と重元素を同時に明瞭に観察できることを見いだした⁶⁻⁸⁾。本稿では、実験方法、装置、材料の観察結果を中心に紹介する。理論的な検証は別の報告^{7,8)}を参照していただきたい。

2. 実験方法

ABF法の検証をするために、試料には、 SrTiO_3 、 Si_3N_4 、 Fe_3O_4 を用いた。 SrTiO_3 と Si_3N_4 はArイオンミリング、 Fe_3O_4 はマイクロトームにて薄片化した。観察は球面収差補正装置を搭載した日本電子製JEM-ARM200Fを用いた。STEM像観察は、加速電圧200 kV、プローブ径0.1 nm、収束半角22 mrad、プローブ電流20 pAの条件で行った。HAADF像およびABF像は半角で90~170 mrad (HAADF用)と11~22 mrad (ABF用)に散乱した電子を検出する2つの検出器を用い、両方の像を同時に取得し比較した。

実際にABF像を得るために用いた検出器周辺の構成をFig. 3に示す。像観察室下部に設けられた像検出室内にSTEM-BF絞りを、STEM-BF検出器、プリベンティングディスクを装着している。検出器に入射する電子はSTEM-BF絞りをを用い、収束角と同じ大きさに制限し、プリベンティングディスクを用い、ディスク中央部の遮蔽をした。HAADF像は像観察室に装着された環状検出器にてABF像観察の条件を維持したまま取得した。またそのプリベンティングディスクを光軸から取り外すことで、通常のSTEM-BF像を得ることができる。STEM-BF絞りの大きさを変化させることで、検出角の異なるBF像を観察できる。

Fig. 3 The detector configuration of HAADF imaging and ABF imaging in the TEM: JEM-ARM200F of the present investigation. This TEM has a HAADF detector in viewing chamber and a BF detector, BF aperture and a preventing disc in a detector chamber. HAADF and ABF image can be acquired simultaneously in this detector configuration.

実験像と計算像との比較を行うためのマルチスライス法を用いた計算機シミュレーションを行った。計算にはHREMリサーチ社製のWinHREMを用いた。

3. 実験結果

3.1 SrTiO_3 の観察結果

Fig. 4に001方位から観察した SrTiO_3 単結晶のHAADF像、BF像、ABF像、構造モデルを示す。HAADF像とABF像は同時に取得し、BF像は同じ試料位置の像を別に取得した。BF像は取り込み半角を0~22 mradの範囲で取

Fig. 4 STEM images of SrTiO_3 observed from the $[100]$ direction. (a) HAADF, (b) BF with large collection angle, (c) ABF. The structure model of the unit cell is imposed in each image. Oxygen columns are clearly visible in the ABF image as lighter dark dots.

Fig. 5 STEM images of Si_3N_4 observed from the $[0001]$ direction. (a) HAADF, (b) ABF and (c) The structure model. The structure model of unit cell is imposed in (a) and (b). Nitrogen columns are clearly visible in the ABF image (b) as lighter dark dots.

得した．それぞれの像を構造モデルと比較してみると，HAADF 像中の明るいコントラストは Sr の原子コラム位置と Ti と O がコラム方向に交互に配列している原子コラム位置に一致している．BF 像では暗いコントラストがそれぞれの原子位置に一致している．この二つの像を比較すると前述したとおり，大きな取り込み角度で取得したことにより BF 像は HAADF 像のコントラストを反転させた像になっている．しかしこの二つの像中には構造モデルで示された酸素のみで構成されたコラム位置に明瞭なコントラストを見いだすことはできない．Sr と Ti+O と O の平均原子番号は 38, 15, 8 であり，HAADF では Z^2 の単純な計算によるとコントラスト比は $22.5 : 3.5 : 1$ となり原子番号によるコントラスト差が大きすぎるために O 原子コラムが見えにくくなっていることが予想できる．一方 ABF 像は BF 像と同様に原子コラム位置が暗いコントラストを示しているが，Sr と Ti+O のほかに O 原子コラムの原子位置に弱いコントラストが観察される．このことは Findlay らによる理論計算によっても検証されている^{7,8)}．

3.2 Si_3N_4 の観察結果

Si_3N_4 を 0001 方位から観察を行った結果を Fig. 5 に示す．HAADF 像中には Si サイトに相当する位置，ABF 像中には窒素サイトに相当する位置を丸印で示し挿入した．HAADF

像中の明るいコントラストは Si の原子位置に相当する．Fig. 5(c) に示すように Si_3N_4 の構造モデルから Si の周囲には複雑に窒素原子が存在するが HAADF 像中には観察されない．一方，ABF 像中には HAADF 像の明るいコントラストで示された 6 員環状に配列する Si サイトの周りの窒素が明瞭に観察されている．また Si とその隣接する窒素の原子間隔は 0.083 nm と非常に小さい．このことから ABF 像が非常に高い空間分解能を有していることもわかる．

3.3 Fe_3O_4 の観察結果

Fig. 6 にスピネル構造を持つ Fe_3O_4 を 110 方位から観察した結果を示す．Fig. 6(c) に示した構造モデルをみると，Fe の原子位置の周りに多数の酸素が存在する．HAADF 像を構造モデルと比較すると HAADF 像中の明るいコントラストは全て Fe の原子位置と対応していることがわかる．詳細にみると Fe の原子位置のコントラストに強いものと弱いものがある．構造モデルで強いコントラストと弱いコントラストの位置を比較すると原子コラム中に含まれる Fe 原子の密度が強いコントラスト位置では弱いコントラスト位置に比べ，2 倍になっている．このことが HAADF 像上でのコントラストの差となっていると考えられる．酸素の原子位置をみると HAADF 像中に明瞭なコントラストは観察されない．一方 ABF 像では，この酸素位置に明瞭に暗いコントラストが

Fig. 6 STEM images of Fe_3O_4 observed from the $[110]$ direction. (a) HAADF, (b) ABF and (c) The structure model. The structure model of unit cell is imposed in (a) and the oxygen columns are imposed in (b). Oxygen columns are clearly visible in the ABF image (b) as lighter dark dots.

Fig. 7 Comparative result of experiment image and calculation image using multislice simulation. Multislice simulation results (lower) well reproduce the experimental results (upper).

観察されている．ABF法を使うとFeと酸素の原子コラムが明瞭に同時に一枚のSTEM像上に観察できる．HAADF像にFeの原子位置に対応する位置，ABF像中には酸素の原子位置に相当する位置に丸印を挿入して示した．

4. マルチスライス法を用いたSTEM像シミュレーション

これまで示したように透過ディスク内を環状に検出することで酸素、窒素といった軽元素を重元素と同時に観察することができた．この観察像に対してマルチスライス法を用いた計算像と実験像との比較を行った．試料には Fe_3O_4 を用い、実験では取り込み角0-22 mradの大きな角度で検出したBF像、取り込み角0-11 mradの小さな角度で検出した

BF像、検出角度11-22 mradのABF像を取得した．計算には像観察と同じ条件を設定した．その結果を**Fig. 7**に示す．上段の観察像と下段の計算像を比較すると非常によく一致している．このように計算においても実験的に得られた像がほぼ再現されることがわかる．このことから、ABF像がその他の高分解能像と同様に計算機シミュレーションによる解析が可能であることが分かる．

5. おわりに

今回我々は、球面収差補正装置を備えたSTEM：JEM-ARM200Fを用い、その透過ディスク内を環状に検出することにより、酸素、窒素といった結晶中の軽元素の原子位置を明瞭に観察できることを示した．またこれらの観察像はマ

ルチスライスシミュレーションを用いた計算像ともよく一致することも示した。光学的に考えるとこの検出方法は相反定理により、TEMにおけるホロコーン照射を用いた結像と等価であると考えられる。この結像法では、原子コラム位置のコントラストがフォーカスや試料厚さによって振動することなく、かつ高い空間分解能を維持できる^{9,10)}。TEMにおけるホロコーン照射を用いた高分解能観察では、現在では最も信頼されているHAADF像や更に確実な元素種の知見を得ることのできる原子コラムごとの分析との併用が容易にはできない。今後ABF法は様々な材料中の軽元素をも含む原子位置の直接観察に威力を発揮していくであろう。この観察法により材料の新しい知見が蓄積されることが期待される。

謝辞

東京大学大学院工学研究科 幾原雄一教授、柴田直哉助教、S. D. Findlay 博士、東京大学新領域創成科学研究科 山本剛久准教授、東京大学生産技術研究所 溝口照康准教授にはABF観察に関して多くの有意義な議論をいただきました。心より感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) P. D. Nellist, M. F. Chisholm, N. Dellby, O. L. Krivanek, M. F. Murfitt, Z. S. Szilagy, A. R. Lupini, A. Borisevich, W. H. Sides Jr. and S. J. Pennycook: *Science*, **305** (2004) 1741.
- 2) E. Abe, A. P. Tsai and S. J. Pennycook: *Nature*, **421** (2003) 347.
- 3) H. Sawada, Y. Tanishiro, N. Ohashi, T. Tomita, F. Hosokawa, T. Kaneyama, Y. Kondo and K. Takayanagi: *J Electron Microsc.*, **58** (2009) 357.
- 4) K. Watanabe, Y. Kikuchi, T. Yamazaki, E. Asano, N. Nakanishi, Y. Kotaka, E. Okunishi and I. Hashimoto: *Acta Cryst. A*, **60** (2004) 591.
- 5) K. Ishizuka: *J. Electron Microsc.*, **50** (2001) 291.
- 6) E. Okunishi, I. Ishikawa, H. Sawada, F. Hosokawa, M. Hori and Y. Kondo: *Microsc. Microanal.*, **15** (2009) 164.
- 7) S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: *Appl. Phys. Lett.*, **95** (2009) 191913.
- 8) S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo and Y. Ikuhara: *Ultramicroscopy*, **110** (2010) 903.
- 9) J. Fertig and H. Rose: *Optik*, **54** (1979) 165.
- 10) W. O. Saxton, W. K. Jenkins, L. A. Freeman and D. J. Smith: *Optik*, **49** (1978) 505.