

走査透過型電子顕微鏡像の 定量解析とその応用

石川 亮*

1. はじめに

走査透過型電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy) は原子の大きさ程度まで収束した電子線をプローブとして、試料上を走査し、試料下面から射出された電子線強度を各位置において計測する結像手法である。検出する角度や領域によって異なる情報が得られるが、環状暗視野法 (ADF: annular dark-field) は原子番号に依存した ($\sim Z^{1.7}$) 像強度が得られるため、様々な先端材料の原子構造解析に用いられてきた⁽¹⁾⁽²⁾。収差補正装置に代表される電子光学の高度化や顕微鏡筐体の安定化に伴って、原子レベルでの解析が比較的容易に行われるようになった。一方で、得られた像強度の定量的な取り扱い、理論と実験の間に齟齬があり⁽³⁾⁽⁴⁾、長年に渡って解決困難な課題であった。LeBeau-Findlay らは STEM の環状検出器の感度不均一性を理論計算に組み込んだ Frozen Phonon モデルを用い、実験と理論において見事な整合性を示した⁽⁵⁾。しかし、提案された方法は実験条件に厳しい制約が課せられており、多種多様な材料の解析にはより一般的かつ柔軟な実験手法が必要とされる。本稿では、バックグラウンドに存在する遊動電子を精密に計測し、得られる像強度を電子数に変換する定量解析手法について紹介する⁽⁶⁾。また本手法を用いた単原子ドーパントの拡散機構の解析についても合わせて紹介する⁽⁷⁾。

2. バックグラウンドの計測

試料下面から射出された高速電子はシンチレータ (YAP)

でフォトンに変換され、ミラーや光ファイバで集光し、カップリングした光電子倍增管 (PMT) で増幅され光電流として取り出される。A/D 変換を介して、最終的には電圧として計測される⁽⁸⁾。この間、実験では PMT のゲインとブライトネス (オフセット電圧) が可変量である。特にゲインは試料の組成や試料厚により頻繁に変更するため、検出器の線形応答領域に入るよう適切に選択する必要がある (ブライトネスはゲインに応じて一定の関係を通常は用いる)。STEM 像のバックグラウンドとなる要因として、(i) 過度な電子線の照射によるシンチレータのランダムな光放射 (検出器の温度上昇)、(ii) 外的な光、(iii) 検出回路上に存在するショットノイズなどが挙げられる。これらを計測するために、真空中 (試料なし) で ADF STEM 像を系統的な条件下で取得した: (1) PMT ゲイン ($G = 2^{14}, 2^{15}, \dots, 2^{20}$), (2) 計測時間 ($T = 1, 2, 4, \dots, 32 \mu\text{s}/\text{pix}$), (3) 加速電圧 ($E_0 = 60, 200 \text{ kV}$), (4) 電子線のオン/オフ。図 1(a) に電子線をオフの状態 ($G, T, E_0 = (2^{17}, 8, 200)$) の条件で取得した像を示す (挿入図)。一見、ただの雑音像であるが、像の平均値とゲインには図 1(a) に示すような線形の関係がある。外挿すると、 $G = 0$ の場合においても微小なオフセットがあり (DC レベル, $DCL^\mu(E_0)$)、バックグラウンドの信号レベル ($DCL^\mu(E_0)$) は次のように表される。

$$B^\mu(G, E_0) = DCL^\mu(E_0) + k_\mu^\mu(E_0) \cdot G \quad (1)$$

ここで、指標 μ は電子線のオン/オフ、 k_μ^μ は装置定数であり、実験値の線形フィットから得られる傾きである。像の取得に際して、回路上で時間平均を行うためバックグラウンド像の平均値は計測時間に依存性がない。図 1(a) に示すように、電子線をオンにすると微小な差であるものの信号量の増

* 東京大学総合研究機構; 助教 (〒113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16)

Materials Characterization with Quantitative Electron Microscopy; Ryo Ishikawa (Institute of Engineering Innovation, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: atomic-resolution STEM (scanning transmission electron microscopy), depth resolution, single dopant, point defect, EELS (electron energy-loss spectroscopy), EDS (energy dispersive spectrometry)

2016年4月7日受理 [doi:10.2320/materia.55.479]

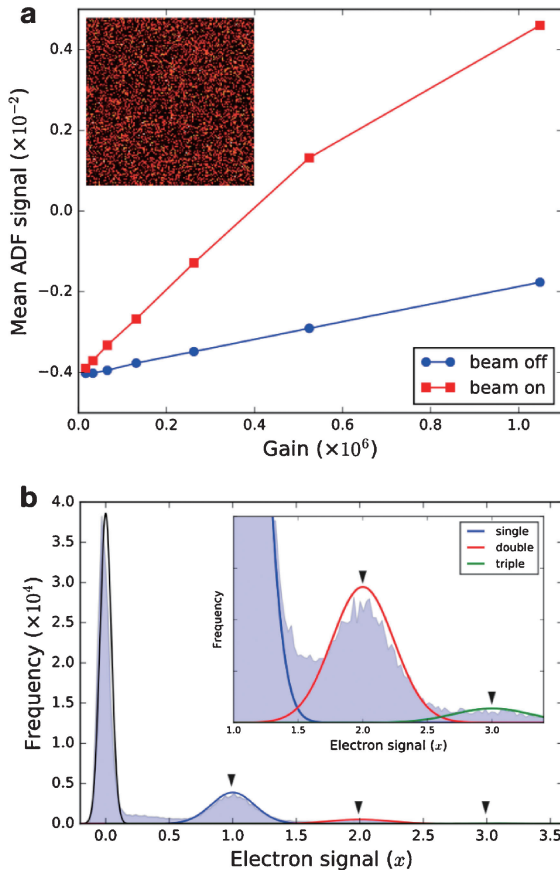


図1 (a)電子線オン/オフにした状態で撮影されたバックグラウンド像と平均値のゲイン依存性。(b)電子線オンのバックグラウンド像のヒストグラム。実線は式(4)から予想される数個の電子が作る(single, double, triple)信号の分布。右上は(b)の一部を拡大した図である。

加が見られた。この原因を明らかにするため、バックグラウンド像のヒストグラムを解析した⁽⁶⁾。電子線がオフの場合には、DCレベルに対応した位置にのみ単一の鋭いピークが見られるが、電子線をオンにした場合には矢印で示す等間隔の離散位置に新たなピーク群が出現する。詳細な解析の結果、これらはADF検出器へ飛散した1, 2, 3個に相当する遊動電子であることが分かった。これらの遊動電子は、電子プローブを形成する過程において絞りやチューブとの衝突により、高角に散乱されたと考えられる。次に、単電子の信号強度を算出するために、系統的な条件下でバックグラウンド像のヒストグラムに出現したピークをGaussianによる非線形フィットを行った。その結果、単電子の信号強度($S(G, T, E_0)$)は次のように表されることが分かった。

$$S(G, T, E_0) = k_s(E_0) \cdot (G/T) \quad (2)$$

ここで、 k_s は装置定数である。計測時間に反比例するのは、回路上で時間平均を行っていることに由来する。式(1), (2)を用いると、実験で得られた信号強度像(I_r)を電子数像(I_e)に変換することができる。

$$I_e = \{I_r - B^u(G, E_0)\} / S(G, T, E_0) \quad (3)$$

変換したバックグラウンド像のヒストグラムを図1(b)に示す。得られたバックグラウンド像の離散ピークが電子数に対応した位置へ変換されていることが分かる。したがって、各装置の $B^u(G, E_0)$ および $S(G, T, E_0)$ を決定すれば、任意のゲインおよび計測時間で取得したADF像を電子数へ変換できることが分かる。

遊動電子の数は各ピクセルにおいて数個程度であるので、ポアソン分布に従う。平均の遊動電子数は $(k_p^{\text{on}} - k_p^{\text{off}}) \cdot (T/k_s)$ 程度である。単電子の与える信号がPMTで増幅される過程で、ガウシアン分布の広がりを持つ(σ_m)。したがって、 ν 個の遊動電子が飛散している実験条件下において、 m 個の電子が検出される確率分布は次のように与えられる。

$$D(x, m, \nu) = \left(\frac{\Delta x_h}{\sqrt{2\pi}\sigma_m} \right) \cdot \left(\frac{\nu^m \cdot e^{-\nu}}{m!} \right) \cdot \exp\left[-\frac{(x-m)^2}{2\sigma_m^2} \right] \quad (4)$$

ここで、 x は信号強度、 Δx_h はヒストグラムの幅である。図1(b)に示すように、この確率分布が実験で得られたヒストグラムを良く再現している。以上より、バックグラウンドを精密に計測することで、ADF信号像を電子数へ変換できることが明らかとなった。したがって、入射電子数(プローブ電流)を計測することで、実験像を規格化でき、理論計算像との比較が可能となる。

3. 検出器の不均一性と入射電子数の計測

広く普及している環状検出器は帯電を防ぐために中心にライナーチューブが通っており、シンチレータで変換された光の検出を妨げるため、低角側に影ができて検出器の感度が不均一になる(最近ではライナーレスの検出器も販売されている)。YAPなどの絶縁体であるシンチレータの表面には、導電性を確保する目的でAlなどの金属薄膜が蒸着されており、透過・散乱電子が検出器の表面で後方散乱を起こす⁽⁸⁾。そのため、収集効率は平均で80%程度となる。このような検出器の不完全性が実験と理論との像強度に齟齬を引き起こす。LeBeauらはすべての計測をADF検出器のみで行った。すなわち、検出器の不均一性を計測するために、検出器を電子プローブで走査し、これを入射電子線の強度とした。その後、全く同一の条件で試料の観察を行い、得られた散乱強度を入射電子線の強度で規格化することで像の定量化ができる。熱電界放出型の電子銃は電流量が常に一定に保たれているため、LeBeauらの手法でも像の定量解析は可能である。ところが、冷陰極電界放出型の電子銃は時間と共に電流量が変化するため、入射電子線の強度を計測する際に、毎度検出器を走査しなければならず、実際には実行が極めて困難である。著者らのグループは、バックグラウンドの計測により任意の状態における単電子の変換効率をすでに知っている。したがって、何らかの方法で入射電子数を計測すれば良い。そこで、試料後方にある電子エネルギー損失分光器(EELS)のプリズムをオフにし、ドリフトチューブに電流計を接続し

ロープ電流量を計測した。実験像の取得前後で電子プローブを真空中にセットすることで、自由に電流量の計測ができる。また、著者らのグループの方法では ADF 検出器で電流量を計測しないため、ハイゲインや大電流量の電子プローブを用いた場合でも検出器の強度が飽和しないため、定量解析が可能となる。

4. 原子数カウントおよび非弾性散乱平均自由行程の計測

電子顕微鏡像は二次元に投影された構造像であるため、三次元情報の抽出は一般に困難であるが、像強度の定量解析により部分的に可能となる。その一例として、原子レベルでの試料厚の計測を示す。図 2(a) に示すように、統計誤差を低減するために高速走査像を多数取得し、相互相関関数を用いて各像の位置を揃えた後、平均化処理を行い、ショットノイズを抑制した。その結果、バックグラウンド計測時に決定し

た系統誤差を含めた誤差関数が 1% 以下であり、精度の高い試料厚の計測が可能となった。次に、検出器の不均一性を考慮するため、図 2(b) に示す ADF 検出器の効率マップを取得し、Frozen Phonon モデルによる理論計算を行った。図 3 にウルツ鉱型の窒化アルミニウム (w -AlN) から得られた ADF 像を示す。試料厚は 10–90 nm の領域から取得しており、 ± 1 –3 atoms の精度で見積もることが可能である。各像の右下に埋め込まれた理論計算像と良い一致を示していることが分かる。

これら ADF 像と同一の領域で EELS による log-ratio 法を用いて相対試料厚の計測を行った。log-ratio 法は非弾性散乱の平均自由行程が未知数である場合が多く、絶対試料厚は 20% 程度の誤差を含んでいる。一方、ADF 像から見積もった試料厚と EELS の相対試料厚には相関がある。実際に良い相関を示し、その傾きが平均自由行程に相当し、200 kV での観察における w -AlN の場合 105.7 nm であることが決定された。平均自由行程を一度決定すれば、その物質の試料厚は log-ratio を使って精度良く計測することが可能となる。

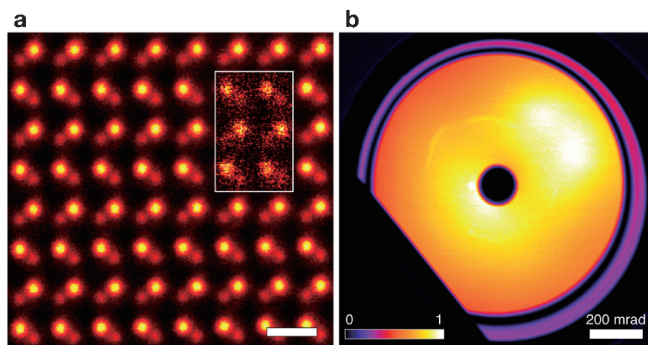


図 2 (a) 高速走査像 30 枚を重ねあわせた w -AlN の ADF STEM 像および 1 枚の像 (右上), (b) ADF 検出器の実効効率マップ. (a) のスケールバーは 3 Å (0.3 nm).

5. トラッキングによる単原子ドーパント拡散の直接観察⁽⁷⁾

光物性や電子物性などの機能性を半導体に付与する手法のひとつとして不純物元素のドーピングがある。これらドーパントの材料中での振る舞いの理解には高温での拡散挙動を明らかにする必要がある。拡散は材料科学における古典的な問題であり、濃度勾配下においてトレーサー原子の移動量を計測する手法により拡散係数が求められてきた。ところが、高温では様々な拡散機構が誘起され複雑になるため、拡散機構の同定は従来の計測では難しい。単原子の拡散はすでに走査プローブ顕微鏡によって観察されているが、これは表面に限られてきた⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。著者らのグループは固体中での単原子ドーパントの拡散を明らかにするため、電子顕微鏡を用いて Ce および Mn をドーパした w -AlN を観察した。高エネルギーに加速された電子 (200 keV) と原子の弾性衝突により、Al や Ce 単原子には最大でそれぞれ 18.2 eV, 3.5 eV のエネルギーが転送される。拡散に必要な活性化エネルギーよりも大きなエネルギーが転送されるため (散乱断面積の大きさを考慮する必要あり)、試料を加熱することなく室温で局所的に拡散を促進することが可能となる。図 4 に同一領域から 30 枚連続して撮影した ADF STEM 像を示す (4 秒/フレーム)。矢印で示す明るいコントラストは Ce 単原子の位置を示しており、Ce 単原子が拡散していることが分かる (電子プローブが戻るまでの間に起こる Ce 拡散は観察出来ない)。原子位置の解析から (i) ベーサル面 (basal-plane), (ii) ピラミダル面 (pyramidal-plane), (iii) 格子間位置を介する 3 つの拡散機構に分解できる。Ce 単原子がある Al サイトから隣接する Al サイトへ拡散した後、もとの Al サイトへ戻る拡散が度々観察された。これは観察された拡散がランダムなブラウ

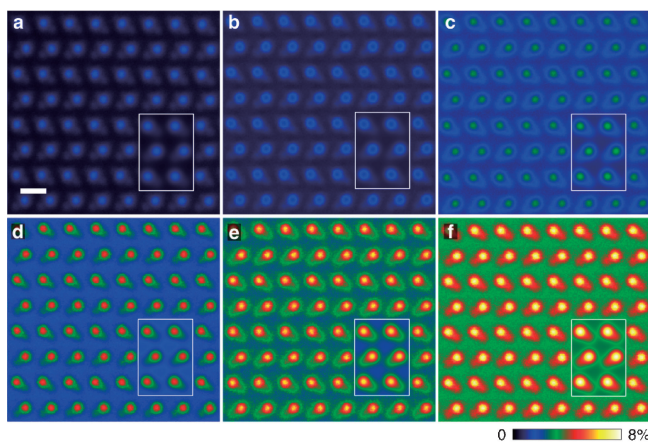


図 3 w -AlN の $[11\bar{2}0]$ 入射から得られた ADF STEM 実験像および計算像 (各右下)。試料厚 (原子数) はそれぞれ (a) 33 ± 1 , (b) 52 ± 1 , (c) 96 ± 2 , (d) 113 ± 2 , (e) 218 ± 3 , (f) 280 ± 3 . スケールバーは 3 Å (0.3 nm).

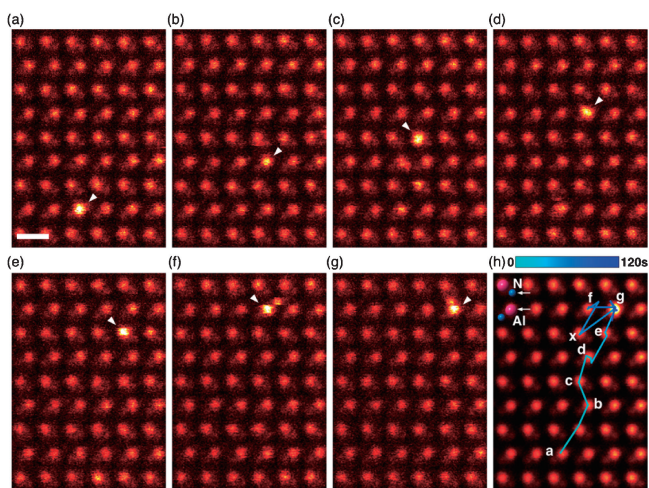


図4 (a)-(g) w -AlN の $[11\bar{2}0]$ 入射の ADF STEM 像. 各パネルの矢印で示す明るい輝点は Ce 単原子の位置. (h) Ce 単原子の軌跡.

ン運動ではなく、原子空孔を介した相関運動 (correlated motion) であることが推察される。また、図 4(f), (g) に見られる格子間位置は kick-out 機構による拡散であると考えられる。これらを明らかにするため、第一原理計算により活性化エネルギーを求めた (図 5)。計算の結果、Ce と Al の直接交換には 10 eV 必要であるが、Ce と原子空孔が交換する場合に必要なエネルギーは 0.5 eV 程度まで抑制され (Kirkendall 機構)、入射電子ビームにより拡散が容易に誘起されることが分かる。Al 原子が格子間位置にいる場合には Ce が kick-out 機構により Al サイトから叩き出しに必要なエネルギーは 3 eV とかなり高いが、理論計算の結果から可能であることが分かる。一方、Al や Mn が空孔を介した拡散に必要なエネルギーは Ce の場合よりも遙かに高く 2 eV 以上必要となる。実際、Mn の拡散はほとんど観察されなかった。重い元素である Ce が Mn よりも高い移動度を示すという逆説的な結果を理解するために、仮想的に格子を広げ Ce の拡散に必要な活性化エネルギーを第一原理計算により求めた。その結果、格子定数の増大に伴い、活性化エネルギーが増大し拡散が抑制される傾向にあることが分かった。通常、表面や粒界などのバルクよりも空間が広い領域では化学結合が弱くなるため、拡散が促進される。Ce の場合は次のように考えることができる。Ce は w -AlN の格子と比較すると原子半径の大きく、母格子とのサイズミスマッチが大きい。したがって通常の方法ではドーピングできないが、著者らのグループは高温・高圧下での単結晶の合成を行い、強制的に Ce を w -AlN 中にドーピングした (欠陥形成エネルギーは 3 eV)⁽¹¹⁾。Ce は Al サイトで最も安定になるが、深い安定ではないため、拡散に必要な活性化エネルギーは極めて低くなる。一方、Mn の場合には格子とのミスマッチが小さいため Al サイトで深い安定となり、活性化エネルギーが高く拡散が抑制されることが分かる。

最後に、Ce 単原子の拡散が表面かバルク中であるかを区

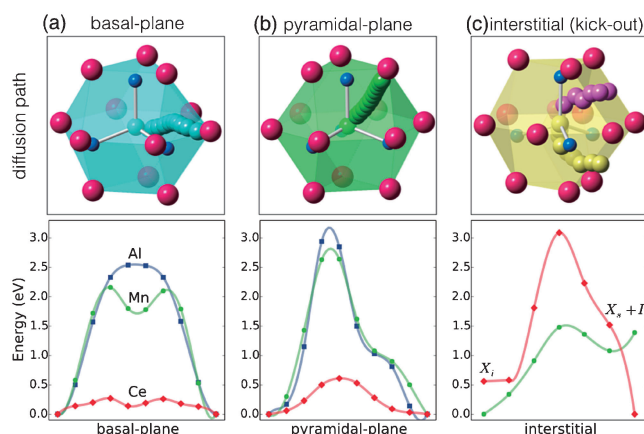


図5 第一原理計算により得られた Ce と隣接する Al サイト空孔の拡散パスおよび形成エネルギー. 構造モデルでは、Al (赤)、N (青)、Ce (淡青、緑、淡赤) を用いた. 図中の記号は X_1 (格子間ドーパント)、 X_2 (置換したドーパント)、 I (格子間 Al 原子) を示す.

別するために、ADF STEM 像の定量解析を行った⁽¹²⁾。像強度の定量解析を行うことで、ドーパントの三次元位置の解析が可能であり、その結果、表面ではなくバルク中を拡散していることが明らかとなった。

6. おわりに

バックグラウンドにおける遊動電子の精密な計測に基づいた ADF STEM 像の定量解析を試みた。ADF 検出器のキャリアプレーションと Frozen Phonon モデルによる理論計算を通して、試料厚や平均自由行程などの基本的な物理量が高い精度で計測可能であることを示した。本手法の利点は、検出器のキャリアプレーションを一度行えば、観察時に最適な条件を選択でき、ADF のみならず、BF や ABF などにも適応可能である。また、PMT の性能が向上すれば、パルスカウンタによる電子数の直接計測が可能となり、単電子レベルでの精密計測がより一般的となることが期待される。定量解析の応用例としてドーパントの拡散機構の解析を紹介したが、今後の応用としては、組成ゆらぎの分布、表面における原子構造、原子空孔の分布などの解析が期待される^{(7) (13) (14)}。

本稿で紹介した研究は、オークリッジ国立研究所の A. R. Lupini 博士、R. Mishra 博士、S. T. Pantelides 博士、モナッシュ大学の S. D. Findlay 博士、NIMS の谷口尚博士、シンガポール大学の S. J. Pennycook 博士との共同研究により遂行されました。また、東京工業大学の大場史康博士、東京大学の柴田直哉博士、幾原雄一博士には大変有益な議論を頂きました。本研究は JSPS 海外学術派遣および文部科学省の新学術領域研究“ナノ構造情報のフロンティア開拓”による助成の下遂行されました。

文献

- (1) S. J. Pennycook and L. A. Boatner: Nature, **336**(1988), 565-567.
- (2) S. J. Pennycook and P. D. Nellist: Scanning Transmission Electron Microscopy Imaging and Analysis, Springer, (2011).
- (3) M. J. Hÿtch and W. M. Stobbs: Ultramicroscopy, **53**(1994), 191-203.
- (4) A. Howie: Ultramicroscopy, **98**(2004), 73-79.
- (5) J. M. LeBeau, S. D. Findlay, L. J. Allen and S. Stemmer: Phys. Rev. Lett., **100**(2008), 206101.
- (6) R. Ishikawa, A. R. Lupini, S. D. Findlay and S. J. Pennycook: Microsc. Microanal., **20**(2014), 99-110.
- (7) R. Ishikawa, R. Mishra, A. R. Lupini, S. D. Findlay, T. Taniguchi, S. T. Pantelides and S. J. Pennycook: Phys. Rev. Lett., **113**(2014), 155501.
- (8) G. F. Knoll: Radiation Detection and Measurement, Wiley, (1989).
- (9) D. Gohlke, R. Mishra, O. D. Restrepo, D. Lee, W. Windl and J. Gupta: Nano Lett., **13**(2013), 2418-2422.

- (10) S.-Kitamura, T. Sato and M. Iwatsuki: Nature, **351**(1991), 215-217.
- (11) R. Ishikawa, A. R. Lupini, F. Oba, S. D. Findlay, N. Shibata, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Hayashi, T. Sakai, I. Tanaka, Y. Ikuhara and S. J. Pennycook: Sci. Rep., **4**(2014), 3778.
- (12) R. Ishikawa, A. R. Lupini, S. D. Findlay, T. Taniguchi and S. J. Pennycook: Nano Lett., **14**(2014), 1903-1908.
- (13) R. Ishikawa, N. Shibata, F. Oba, T. Taniguchi, S. D. Findlay, I. Tanaka and Y. Ikuhara: Phys. Rev. Lett., **110**(2013), 065504.
- (14) R. Ishikawa, A. R. Lupini, Y. Hinuma and S. J. Pennycook: Ultramicroscopy, **151**(2015), 122-129.



石川 亮

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2011年3月 東京大学工学系研究科博士課程修了
2011年4月 東京大学総合研究機構 博士研究員
2012年10月 日本学術振興会海外博士研究員 (米国
オークリッジ国立研究所)
2014年4月 現職
専門分野：電子顕微鏡、機能性セラミックス
◎先端電子顕微鏡法を用いた点欠陥などの局所構造解
析に従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★