

ホローコーンビーム HAADF-STEM 法による格子間原子検出の可能性

齋藤 晃

Defection of interstitial atoms by hollow-cone-beam high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy

Koh SAITOH

In the present study, we have investigated a possibility for the enhancement of detecting the interstitial atoms and light elements by using a hollow-cone illumination, which can excite "interstitial channelling". We performed Bloch wave calculations for revealing the propagation of the incident electron in the hollow-cone illumination mode. HAADF-STEM images of Pervskite BaTiO_3 of the [100] incident direction were simulated with a normal conical beam and a hollow-cone beam. The STEM images show a significant difference in the oxygen column sites, which can be understood by the channelling picture.

1. はじめに

走査透過型電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscope; STEM) 法は、試料に入射した微小電子ビームを 2 次元的に走査し、試料を透過した電子線の強度をビーム位置の関数としてマッピングすることで像を得る手法である。像にもちいる電子として透過波をもちいるか回折波をもちいるかにより、それぞれ明視野 (Bright field; BF)、暗視野 (Dark field; DF) と呼ばれる。暗視野法の中でも散乱角の大きな回折波を環状検出器で取得して結像する手法は High-angle annular dark-field STEM (HAADF-STEM) 法と呼ばれる¹⁻⁴⁾。HAADF-STEM 法は、像強度が原子番号 Z のほぼ 2 乗に比例するため元素弁別性の高く、また最近の電界放出型電子銃 (Field emission gun; FEG) および強磁場対物レンズをもちいれば、原子分解能の構造像を得ることができるため、非常に強力な手法として注目されている。ごく最近、電子顕微鏡用球面収差補正子が実現し、0.1nm 以下の分解能での構造観察がなされている⁵⁾。また、結像原理に対する理解も進んでおり、像強度の定量的比較が可能な計算手法がいくつか開発されている⁶⁻⁸⁾。

HAADF-STEM 法は、電子線が動力学回折効果で特定のサイトに局在して透過する、いわゆる「原子コラムチャンネルング」を利用した方法である。したがって HAADF-STEM 法は、原子コラム上の組成、ケミカルオーダー、欠陥などの検出に極めて有効な手法といえる⁹⁾。し

かしながらこの「原子コラムチャンネルング」の特徴は、格子間不純物など原子コラム間サイトに存在する原子の検出には不向きといえる。

われわれは、格子間位置に存在する原子の検出を目指し、局在したブロッホ波を選択的に励起するため、ホローコーンビームをもちいた HAADF-STEM 法を提案した。計算機シミュレーションをもちいて結晶シリコンの $\langle 100 \rangle$ 入射、 $\langle 110 \rangle$ 入射、 $\langle 111 \rangle$ 入射で通常の円錐状プローブおよびホローコーンプローブの伝播を調べた結果、通常の円錐ビームでは原子コラム上に局在して伝播するのに対し、ホローコーンビームは原子コラム間位置に局在して伝播することが判明した。また、電子回折実験を行った結果、通常コーンビームに比べてホローコーンビームでは原子コラムチャンネルングが抑制されていることが判明した。すなわち、ホローコーンビームにより通常の STEM でもちいる円錐ビームではほとんど励起されない格子間原子サイトや軽元素などポテンシャルの浅いサイト上を選択的に伝播する電子ビームをつくり、そのサイトからの信号を強調して観察する「サイトセレクトティブ HAADF-STEM」の可能性を示した。

本研究では、これまでの研究に引き続き、 BaTiO_3 において通常の円錐状プローブおよびホローコーンプローブによる HAADF-STEM 像を計算し、サイトセレクトティブ STEM 像の可能性を検討した。

2. 動力学シミュレーション

結晶中を伝搬する電子の波動関数の計算は、Bethe 法をもちいて行った。この方法は、結晶の周期ポテンシャルを透過する高速電子の Schrödinger 方程式から固有状

態を求めることができるため、本研究に適している。プログラムは、東北大学多元物質科学研究所の津田らにより開発された電子回折強度シミュレーションプログラムである mbfit をもとに開発した¹¹⁾。計算では STEM でもちいる収束電子線を入射方向の異なる平面波の集合と考え、各入射平面波での波動関数を複素数のまま足し合わせて STEM プロブによる結晶中の波動関数とした。(図 1 参照) 計算にもちいた試料は、BaTiO₃ の<100>入射で、試料厚さを 0nm から 100nm までとした。計算に取り入れた回折波の数は 25 波、加速電圧は 200kV とした。球面収差係数は、Cs 補正を念頭に置いてゼロとし、ビームは試料上面にフォーカスされているとした。通常のコネクト状ビームの収束角を半角で 20mrad、ホローコーン上ビームの内角および外角をそれぞれ半角で 20mrad および 30mrad とした。また HAADF-STEM 像をシミュレーションする機能の追加も行った。計算手法は、渡辺らにより開発された方法をもちいた。この方法では、ADF 検出器以外へ散乱のみを考えた散乱断面積による像から全方向への散乱を考えた散乱断面積をもちいた像の引き算により、ADF 検出器の方向への散乱を計算する。

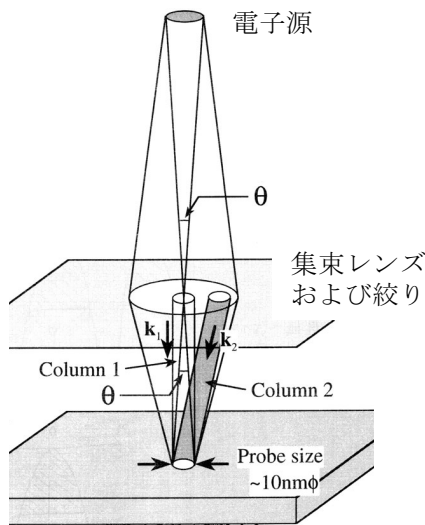


図 1. 計算にもちいた STEM 収束プローブの計算法。入射方向の異なる平面波 (k_1, k_2) での計算を別々に行い、位相を考慮して足し合わせるにより結晶中および結晶透過後の波動関数を得る。

3. 結果および考察

3.1 Bloch 状態および励起振幅

図 2(a) および図 2(b) は BaTiO₃ の結晶構造および [001] 方向からみた投影構造を表す。[001] 投影構造において Ba サイト、O サイトおよび Ti と O が重なっているサイトが存在しているのがわかる。

図 3(a) は BaTiO₃ の [001] 方向からの投影ポテンシャルである。Ba サイト、Ti+O サイト、O サイトの順にポテンシャルが浅くなっている。図 3(b) は BaTiO₃ [001] 入射で励起される主な Bloch 状態である。Bloch 状態 1 は Ba サイトに局在しており、Bloch 状態 2 は Ti+O サイトに局在している。また Bloch 状態 5, 6 は O サイトに局在している。

図 4(a) および 4(b) は、図 3(b) に示す各 Bloch 状態の励起振幅の絶対値の 2 乗を入射方位の関数として示したものである。図 4(a) は入射方向を 100 方向に傾斜した場合で、図 4(b) は入射方向を 110 方向に傾斜した場合である。横軸の座標はそれぞれ 100 方向成分および 110 方向成分を表す。

図 4(a) において、 $k_x=1.0$ は 200 反射が正確に Bragg 条件を満たす入射を表す。 $|k_x| < 1.0$ の範囲で Bloch 状態 5 が強く励起されており、また $1.0 < |k_x| < 1.5$ の範囲で Bloch 状態 6 が強く励起されていることがわかる。また $|k_x| > 1.5$ では Bloch 状態 7 が励起され始め、さらに傾斜すると、Bloch 状態 10 が強く励起される。すなわち晶帯軸近傍の入射条件では酸素サイトに局在した状態が強く励起され、その外側では Ti+O サイトに局在した状態や原子コラム間に局在した状態が励起される。ただし、Bloch 状態 9 は原子位置に節をもつ、いわゆる p 状態であり、HAADF-STEM 像への寄与はあまり期待されない。

図 4(b) において、 $k_x=1.0$ は 220 反射が正確に Bragg 条件を満たす入射を表す。 $|k_x| < 0.5$ の範囲で Bloch 状態 5 が強く励起されている。 $|k_x|=0.5$ を過ぎると Bloch 状態 3, 9 が強く励起され、 $|k_x|=1.0$ で Bloch 状態 7 の励起が強まるが $|k_z|=1.2$ 付近で再び Bloch 状態 9 の励起が強まる。すなわち、これらの傾斜方向でも晶帯軸近傍では酸素サイトに局在した状態が強く励起され、その外側では Ti+O サイトに局在した状態が励起される。

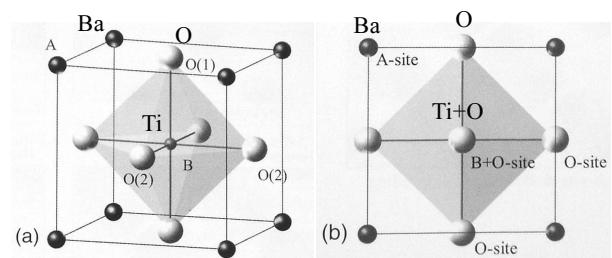


図 2. BaTiO₃ の結晶構造 (a) および [001] 方向からみた投影構造 (b)。

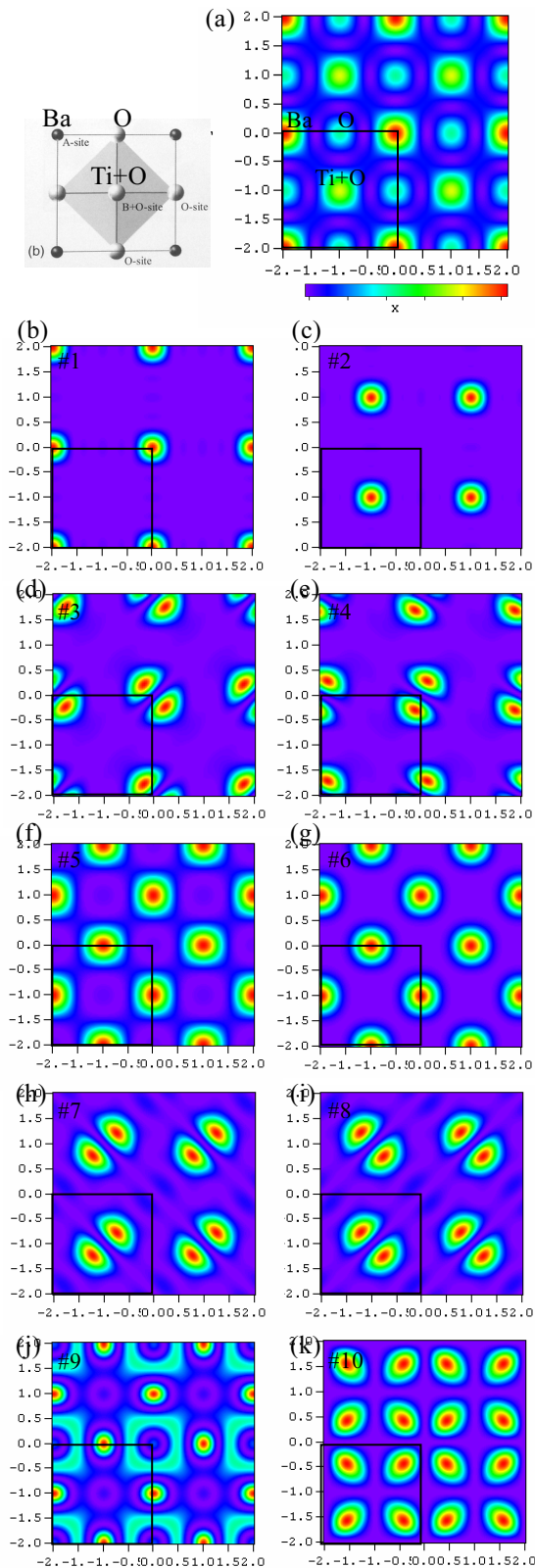


図 3. BaTiO₃[001]での投影ポテンシャル(a) および主な Bloch 状態 (b) ~ (k)。

したがって、通常の円錐状プローブでは酸素サイトに局在した状態が強く励起されるのに対し、 $|k_x| > 1.5$ の範囲をもちいたホローコーンビームでは Ti+O サイトに局在した状態を励起することができ、したがって円錐状プローブでは酸素サイトが明瞭に結像され、ホローコーンビームでは Ti+O サイトを強調して観察できると期待される。

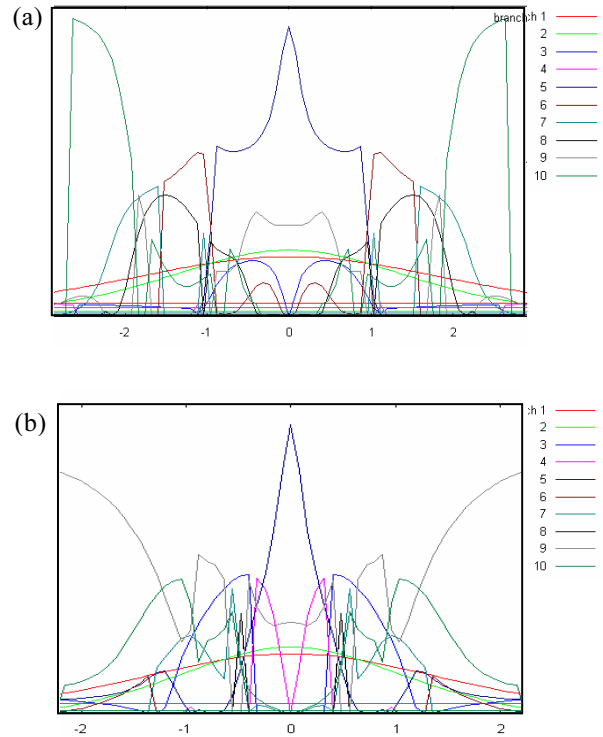


図 4. BaTiO₃[001]入射近傍での励起振幅の入射方向依存性。(a)入射方向を 100 方向に傾斜した場合。(b)入射方向を 110 方向に傾斜した場合。

3.2 STEM プローブの形状

図 5(a)および 5(b)は、それぞれ通常の円錐状プローブおよびホローコーンプローブ形成にもちいる入射方位の k_x, k_y 成分の分布を表している。図 5(c)および 5(d)はそれぞれ図 5(a)および 5(b)の入射方位分布で形成したプローブの実空間分布を表している。球面収差を考慮しておらず、回折収差のみがプローブの広がりに影響している。両プローブとも主ピークの裾野に副極大を形成しているものの主ピークはシャープに形成されており、STEM 像を得るのに十分小さなプローブ径が実現されている。

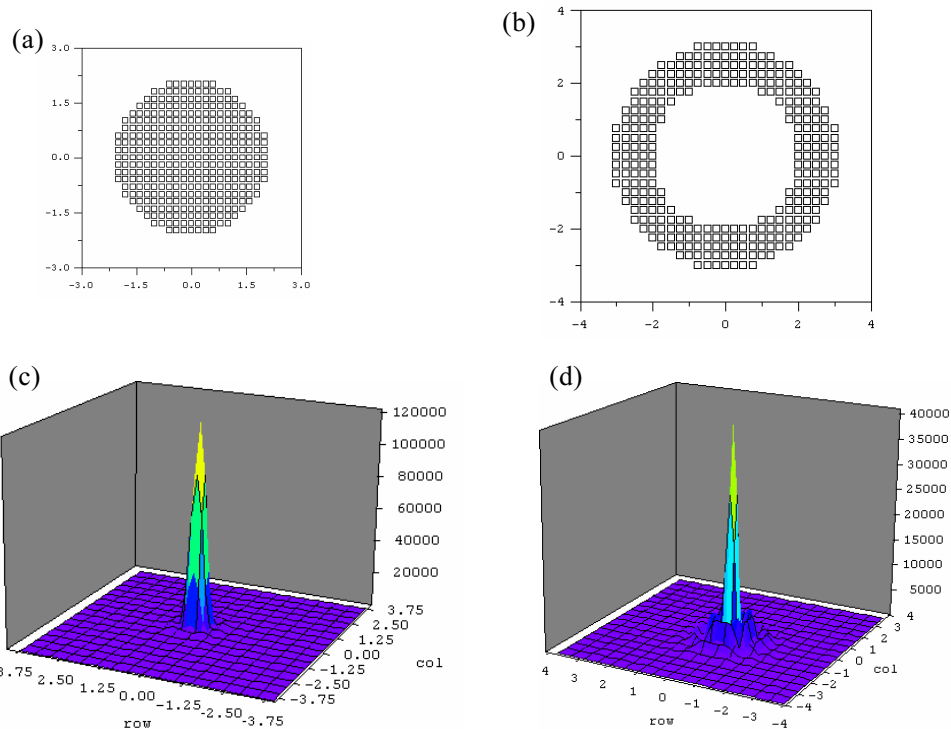


図5. 計算にもちいた入射平面波の k_x , k_y 成分 (円錐状ビーム (a)、ホローコーンビーム (b)) および実空間におけるクロスオーバー位置でのプローブの強度分布 (円錐状ビーム (c)、ホローコーンビーム (d))。

3.3 HAADF-STEM 像の計算

図 6 (a)~6 (g) は通常の円錐状ビームを入射した場合の HAADF-STEM シミュレーション像である。試料厚さはそれぞれ、(a) 2.5nm、(b) 5nm、(c) 10nm、(d) 15nm、(e) 20nm、(f) 25nm、(g) 30nm として計算した。試料厚さ 2.5nm では Ba サイトに強いピークがみられ、Ti+O サイトに弱いピークがみられ、その強度比はおよそ 4:1 である。O サイトにはほとんど強度がみられない。試料厚さが 5nm、10nm では Ti+O サイトの相対強度が強まり、試料厚さ 25nm で Ba サイトとほぼ同じ強度となるのがわかる。試料厚さ 30nm では Ti+O サイトのピーク強度が Ba サイトの強度を上回り、さらに試料厚さ 50nm では Ba サイトのピークがほとんどみられなくなる。酸素コラム上の強度は試料厚さの増大にともない徐々に強まり、25nm 付近で最も強くなる。(図 6 (f) の矢印で示す位置)

図 7 (a)~7 (g) はホローコーンビームを入射した場合の HAADF-STEM シミュレーション像である。試料厚さは図 6 と同じである。各原子サイトにみられるピーク強度の厚さ依存性は、円錐状ビームのシミュレーション結果と同じ傾向を示している。しかしながら、全厚さを通して酸素サイトの強度が弱くなっていることがわかる。これは晶帯軸中心の入射成分を除いたためであると考えられ

る。また、Ti+O サイトの強度が円錐状プローブに比べて弱く、また厚さにともなう増大の割合も小さいことがわかる。励起振幅計算から Ti+O サイトに局在した Bloch 状態 9 の励起が強まることが計算されたが、この状態は原子位置に節をもつ。HAADF-STEM 像にこのサイトの強度が強くと現れないのはこのためだと思われる。Ba コラム上のコントラストは両プローブでほとんど変わらない。これは Ba コラムに局在する Bloch 状態の励起振幅が入射方向に対してほぼ平坦であり、両プローブモードの違いが反映されないためであると考えられる。

4. おわりに

BaTiO₃[001] 入射において電子回折の多波力学シミュレーションを行い、通常の円錐ビームとホローコーンビームによる HAADF-STEM 像の違いを検討した。像にみられる酸素原子のコントラストの違いは、Bloch 状態の励起振幅の入射方位依存性により理解することができることが判明した。STEM にもちいる電子線プローブの入射方向成分を調整することにより、特定の原子サイトのコントラストを強調したり弱めたりすることができる可能性が確かめられた。

今後、種々の結晶に対する計算例を増やすことが必要である。また実験では、特性 X 線分光や晶帯軸から傾け

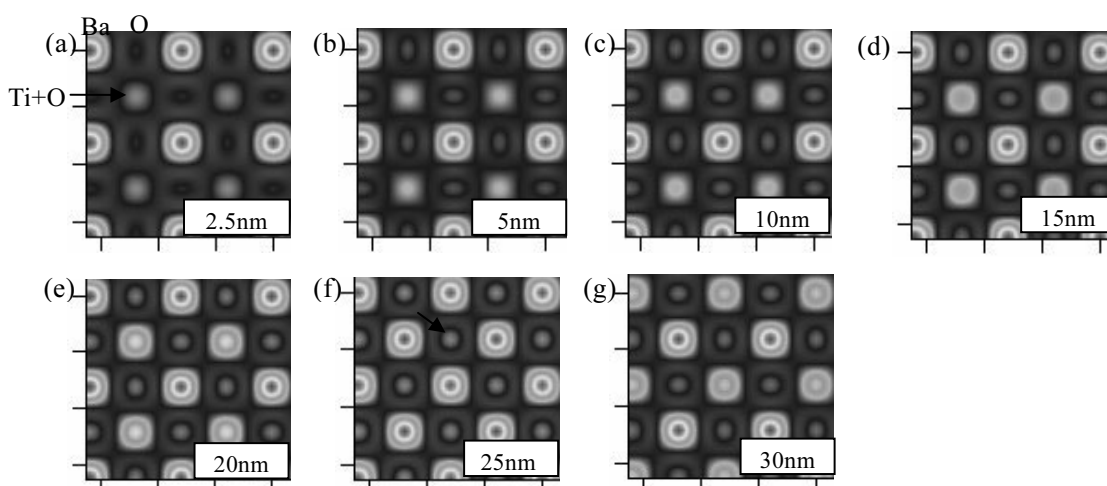


図 6. 通常の円錐状プローブをもちいた HAADF-STEM シミュレーション像。試料厚さはそれぞれ、(a) 2.5nm、(b) 5nm、(c) 10nm、(d) 15 nm、(e) 20nm、(f) 25nm、(g) 30nm である。

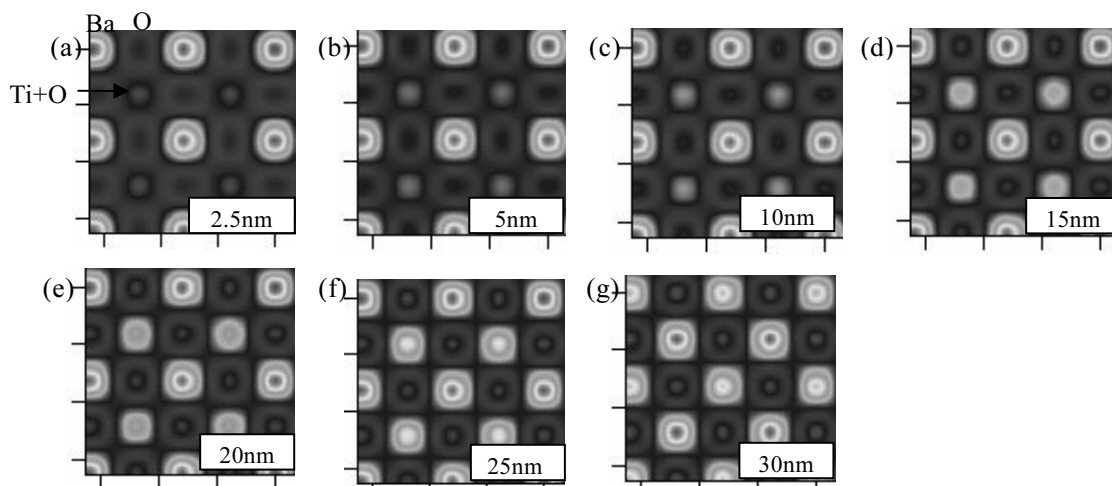


図 7. ホローコーンプローブをもちいた HAADF-STEM シミュレーション像。試料厚さはそれぞれ、(a) 2.5nm、(b) 5nm、(c) 10nm、(d) 15nm、(e) 20nm、(f) 25nm、(g) 30nm である。

た通常の円錐ビームによる HAADF-STEM 実験 (off-axis HAADF-STEM)、ホローコーン角度の異なる絞りの作製などを予定している。

引用文献

- 1) A. Howie: *J. Microsc.* **117** (1979) 11.
- 2) S. J. Pennycook and D. E. Jesson: *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 938.
- 3) S. J. Pennycook and D. E. Jesson: *Ultramicroscopy* **64** (1991) 14.
- 4) N. D. Browning and S. J. Pennycook: *Microbeam Anal.* **2** (1993) 81.
- 5) P. D. Nellist, et al.: *Science* **305** (2004) 1741.
- 6) P. D. Nellist and S. J. Pennycook, *Ultramicroscopy* **78** (1999) 111.
- 7) K. Watanabe, T. Yamazaki, I. Hashimoto and M. Shiojiri, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 115432.
- 8) K. Ishizuka, *Ultramicroscopy* **90** (2002) 71.
- 9) P. M. Voyles and D. A. Mueller, *Ultramicroscopy* **96** (2003) 251.
- 10) C. Dwyer, J. Etheridge: *Ultramicroscopy* **96** (2003) 343.
- 11) K. Tsuda and M. Tanaka: *Acta Cryst. A* **55** (1999) 939.