

Selected Article

一般論文

SEMを用いた原子分解能ホログラフィー： 逆X線光電子ホログラフィー

Atomic Resolution Holography with SEM: Internal-Detector Electron Holography

上坂 彰朗

Akio UESAKA

林 好一

Kouichi HAYASHI

松下 智裕

Tomohiro MATSUSHITA

新井 重俊

Shigetoshi ARAI

逆X線光電子ホログラフィー (Internal-Detector Electron Holography) とは、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた原子分解能ホログラフィーである。本技術を用いることで、実験室レベルで容易に特定原子周辺の局所構造解析が可能になる。本項では、逆X線光電子ホログラフィーの原理と標準試料の測定結果 (バルク試料: SrTiO₃, 薄膜試料: Pt) について述べる。

Internal-Detector Electron Holography, which is one of the Atomic Resolution Holography, can be proved with Scanning Electron Microscope. With Internal-Detector Electron Holography, we can analyze the local structure around the specific atoms in the laboratory. In this paper, I explain the theory of Internal-Detector Electron Holography and the measurement results of a bulk sample (SrTiO₃) and a thin film sample (Pt).

はじめに

科学の分野において、電子顕微鏡を用いた分析は必須の技術である。例えば、走査型電子顕微鏡 (SEM) では、試料に電子線を照射し、試料から発生する二次電子、もしくは反射電子を測定することで、その試料表面の観察が可能である。また、試料からは、反射電子、二次電子以外に、特性X線やカソードルミネッセンスが発生する (Figure 1)。例えば、特性X線を測定することで、試料の定量・定性分析が行える。また、カソードルミネッセンスを測定することで、試料の結晶欠陥や不純物の観察が可能である。筆者らが発見した逆X線光電子ホログラフィー^[1-5]は、試料から発生する特性X線を測定すること

で、試料表面の原子構造解析を行う方法である。

この測定法は、最近、注目されている局所原子構造解析技術である原子分解能ホログラフィー^[6]の一つである。原子分解能ホログラフィーはいくつかの種類があるが、基本的には試料中の特定の元素を励起し、発生した量子線 (光電子^[7, 8]や蛍光X線^[9, 10]) を利用してホログラム生成を行う。フーリエ変換等を用いた解析を行うことにより、試料中の目的原子周辺の3D原子像を半径数nmの範囲で再生できる。従来の構造解析において一般的に用いられるX線回折とは異なり、結晶の単位格子による束縛も無いため、より多くの情報が得られる。原子分解能ホログラフィーでは、例えば、結晶中の不純物の構造、混晶の構造、半導体表面の吸着子などが測定できる。しかしながら、従来の原子分解能ホログラフィーはSPRing-8 (Super Photon ring-8 GeV) などの大型実験施設が必要であった。一方、逆X線光電子ホログラフィーでは、汎用的なSEMにX線検出器を取り付けるだけで計測可能である。SEMの電子銃から照射された電子は、試料中の原子配列に依存して散乱する。したがって、散乱した電子線によって励起された特性X線を測定することで、その原子配列

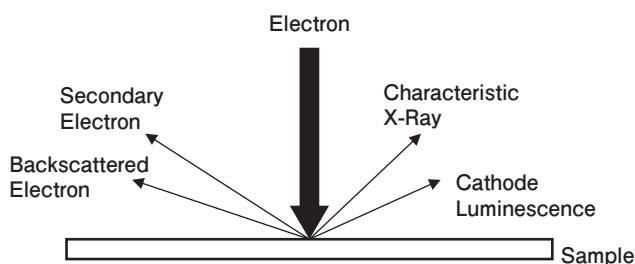


Figure 1 Sample Surface irradiated by Electron

を解析可能である。この手法により、広く利用されているSEMを使用した局所原子構造解析を容易に行うことが可能となる。本稿では、逆X線光電子ホログラフィーの原理の説明を行い、本手法の有効性を示す測定結果(バルク試料: SrTiO₃, 薄膜試料: Pt)の紹介を行う。

原理^[3-5]

原子分解能ホログラフィーには、ノーマル法とインバース法の2種類があり、どちらの手法も目的原子周辺の原子配列情報を持ったホログラムを測定できる。**Figure 2(a)**に示すノーマル法では、試料に光や電子などを照射し、目的原子から励起された量子線(励起波)を測定する。励起後、励起波面の一部は、試料中の原子で弾性散乱し、物体波を形成する。散乱しなかった波は参照波となり、物体波と干渉した状態となり、このまま試料の外に放出される。この干渉状態は励起波の放出角度分布として表れ

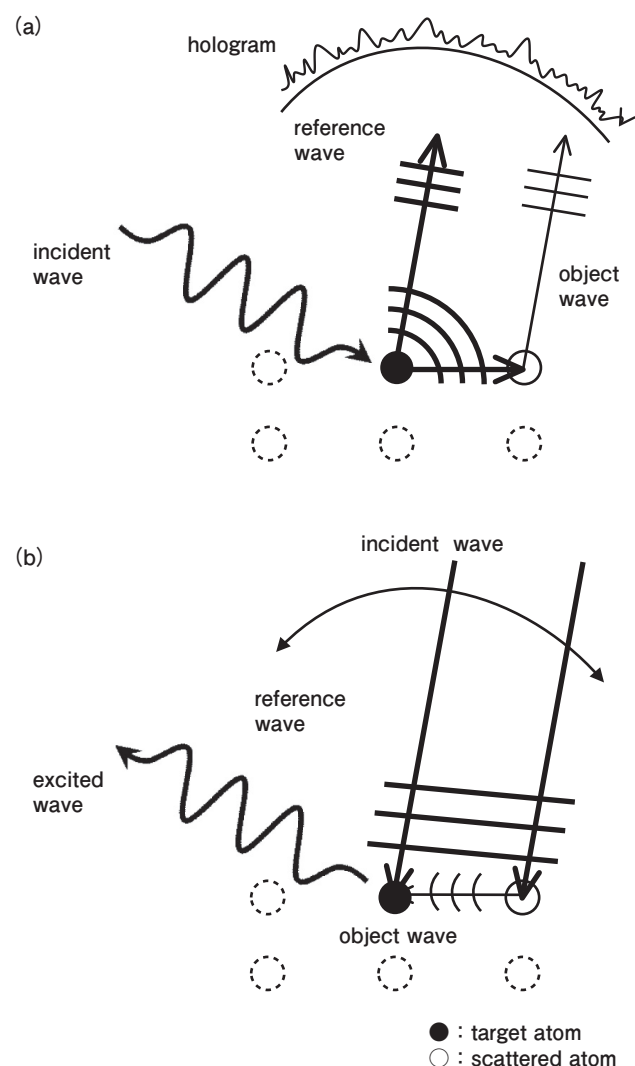


Figure 2 Principle of the Atomic Resolution Holography.
(a)Normal Method(b)Inverse Method.

るため、これを測定することによりホログラムが得られる。ノーマル法の例として、光電子ホログラフィーや、蛍光X線ホログラフィーがある。一方、**Figure 2(b)**に示すインバース法では、試料に波動性を持った量子線(入射波)を照射し、目的原子から励起されたX線などを測定する。入射波を試料に照射すると、試料内で入射波の一部は原子によって弾性散乱され物体波となる。非散乱波(参照波)と物体波が目的原子周囲で干渉する。入射波の入射方位と入射角度を変えることで、この干渉強度に変調が生じる。その結果、目的原子で励起される励起波にも強度変調が生じるため、ホログラムが得られる。インバース法の例としては、インバース蛍光X線ホログラフィーや、逆X線光電子ホログラフィーがある。

得られたホログラムから、3D原子像の再生を行うには、光波を利用した場合はフーリエ変換によって原子像再生ができる^[11]。しかしながら、電子波を利用した場合は多重散乱や位相シフトの影響があり、フーリエ変換では原子像は得られない^[12]。そこで、これらの影響を考慮した新しい計算方法として、新たにScattering Pattern Extraction Algorithm using the Maximum-Entropy Method (SPEA-MEM)を提唱した^[13]。これは、計算したホログラムと実験で得られたホログラムとでフィッティングを行うことにより、実空間上に原子像を求める手法である。これにより、高精度かつ鮮明に原子像を再生させることが可能となる。

測定条件のシミュレーション

逆X線光電子ホログラフィーの場合、インバース法を利用し、照射した電子線により試料から発生する特性X線を測定する。入射電子の一部は、弾性散乱し、非散乱の電子と干渉することで、ホログラムを形成するための特性X線に寄与する。一方、入射電子の一部は非弾性散乱する。非弾性散乱電子が励起した特性X線はホログラムのバックグラウンド信号となる。そこで、電子線のエネルギーに対する特性X線の発生確率とホログラムの振幅から、ホログラムの測定効率を表す関数 $f(E)$ を定義した。モンテカルロシミュレーションを用いて $f(E)$ の計算を行うことにより、逆X線光電子ホログラフィーの測定における最適な電子線のエネルギーを算定した^[14]。

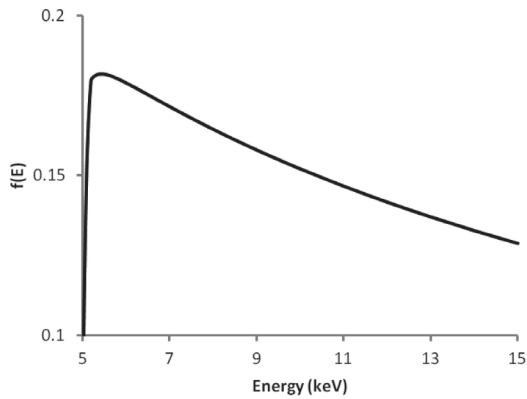


Figure 3 $f(E)$ of Ti-K α for the electron energies.^[14]

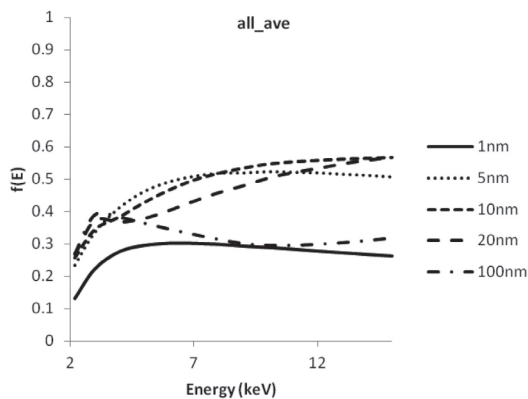


Figure 4 $f(E)$ of Pt-M α for the electron energies.^[14]

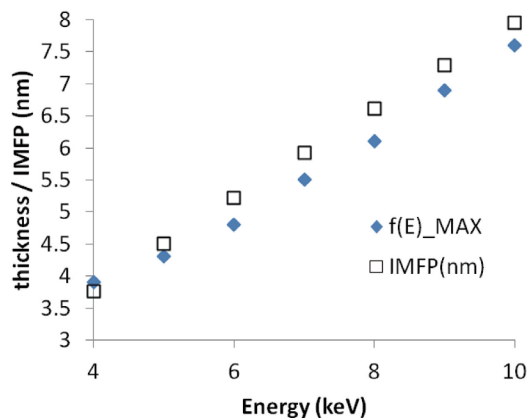


Figure 5 The adequate thickness for various energies and IMFP.^[14]

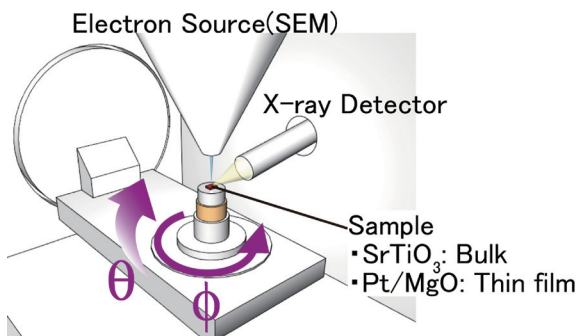


Figure 6 Measurement setup.

SrTiO₃バルクに対するシミュレーション

Figure 3に, SrTiO₃バルクを試料とし, Ti-k 特性X線を測定した場合の $f(E)$ を示す。 $f(E)$ が, 5.5~6.0 keV付近で最大になっているため, そのエネルギーの電子線で測定を行えば, 最も効率よく測定できることがわかる。

Pt薄膜に対するシミュレーション

Figure 4に, Pt薄膜を試料とし, Pt-M線を測定した場合の $f(E)$ を示す。薄膜試料の場合, 発生する特性X線強度は, 膜厚に依存するため, 複数の膜厚に対して, シミュレーションを行った。薄膜の場合, バルクとは異なり, 明確なピークが存在しないことがわかる。したがって, 薄膜では, 高エネルギー部分においても, $f(E)$ の値が減少しないため, 多重エネルギーのホログラム測定が容易となる。次に, エネルギーに対して, 最も $f(E)$ の値が大きくなる膜厚をプロットした結果をFigure 5に示す。また, 合わせて, 各エネルギーでの非弾性散乱自由行程(IMFP)のプロットも示す。各エネルギーの最適なPt薄膜の膜厚は, IMFPとほぼ同じ値であることがわかる。

ホログラム測定および原子像再生

Figure 6に測定配置図を示す。SEMには, 日立ハイテクノロジーズ社製の走査型電子顕微鏡 S-3400Nを用いた。また, X線検出器には, CANBERRA社製のエネルギー分散型Ge検出器 GUL0055Pを用いた。試料には, フルウチ化学社製のSrTiO₃(100)とMgO(100)上に成膜を行ったPt薄膜を用いた。本研究では, SEM中の試料ステージを利用して, 試料に対する電子線の照射角度を変えながら, 各点での特性X線の強度を測定し, ホログラムを得た。

SrTiO₃バルクの測定結果

SEMの加速電圧(AccV)を6.00 kVとして, SrTiO₃から得られたホログラムをFigure 7(a)に示す。逆X線光電子ホログラフィーでは, インバース蛍光X線^[13]ホログラムで観察されるX線定在波線に類似した構造が見られる。我々はこれを電子定在波線(Electron Standing Wave Line)と名付けた。また, 目的原子周辺の原子が電子レンズとして振舞うことに由来する前方散乱ピーク(Forward Focusing Peak)が特徴的に観察される。これらの2つの

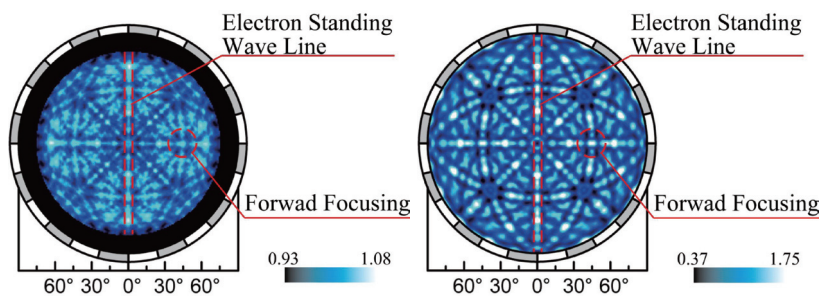


Figure 7 (a) Measured Hologram (AccV=6.00 kV). (b) Simulated Hologram (6.00 keV, 25 Å).^[4, 5]

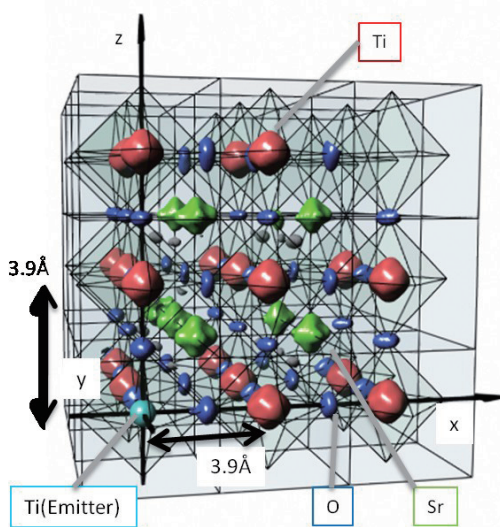


Figure 8 Reconstructed atomic image with measured holograms.^[4, 5]

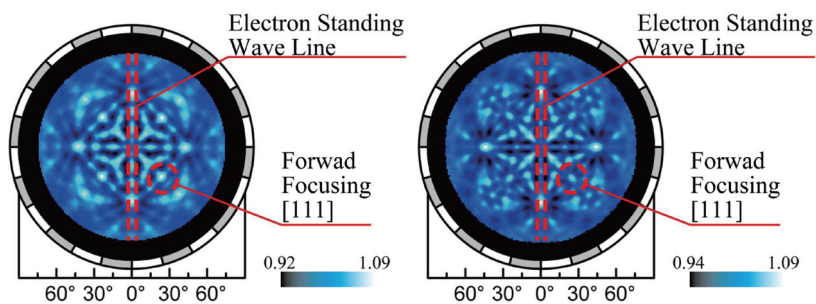


Figure 9 Measured Hologram. (a) AccV=4.00 kV (b) AccV=10.00 kV.

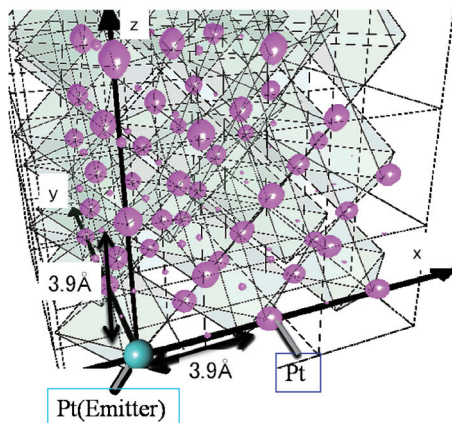


Figure 10 Reconstructed atomic image with measured holograms.

特長は、Figure 7(b)に示すシミュレーション^[15]によるホログラムや、従来の光電子ホログラフィーによるホログラムでも見られる。

SPEA-MEMを用いて、Figure 7(a)に示すホログラムから再生させた原子像をFigure 8に示す。緑色はSr原子、赤色はTi原子、青色の原子はO原子をそれぞれ示しており、各原子が理想位置に鮮明に再生されている。Tiの原子番号がOよりも大きいため、散乱強度が大きくなり、Ti原子の方がO原子よりも高強度で再生されている。また、球形に近い形で再生されているTi原子やSr原子と違い、O原子は横に広がっている。これは、O原子の位置ゆらぎに基づくものである。このように、軽元素の微細なゆらぎも観察できることから、逆X線光電子ホログラフィーは、軽元素にも非常に敏感な測定手法であるといえる。

Pt薄膜の測定結果

次に、Pt薄膜を試料としてホログラム測定を行った。前章で述べたように、薄膜の場合、高エネルギーにおいても、 $f(E)$ の値が劣化しないので、広い範囲での多重エネルギーホログラム測定が可能となる。Figure 9(a)にAccV=4.00 kVで測定されたホログラムを、Figure 9(b)にAccV=10.00 kVで測定されたホログラムを示す。両Figureにおいても、逆X線光電子ホログラフィーの特徴(Electron Standing Wave Line, Forward Focusing Peak)が観察されている。また、シミュレーション結果でも示唆されたように、加速電圧が高くなっても、ホログラムのコントラストが劣化していないことがわかる。Figure 10に、AccV=4.00~10.00 kVで測定したホログラムから再生させた原子像を示す。Pt原子が理想位置に鮮明に再生されていることがわかる。

おわりに

本稿では、SEMを用いた新しい局所構造解析技術である逆X線光電子ホログラフィーの解説を行い、SrTiO₃バルクとPt薄膜の測定結果の紹介をした。本手法は、精密

な3D原子像による高度な構造解析技術を提供できるため、新しいSEM周辺技術としての将来性は有望である。今後は、強磁性半導体薄膜等の応用試料の測定を行い、更なる技術確立を目指したい。

謝辞

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の平成20年度大学発事業創出実用化研究開発事業の一環として行われた。

参考文献

- [1] S. Y. Tong, and H. Huang, *Surf. Rev. Lett.*, **5**, 971(1998).
- [2] J. C. H. Spence, and C. Koch, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5510(2001).
- [3] K. Hayashi, T. Matsushita, and E. Matsubara, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 053601(2006).
- [4] A. Uesaka, K. Hayashi, T. Matsushita, and S Arai, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 045502(2011).
- [5] 上坂彰朗, 林好一, 松下智裕, 新井重俊, *顕微鏡*, **46**, 4, 270(2011).
- [6] K. Hayashi, *Advances in Imaging and Electron Physics* **140**, 119 (2006).
- [7] A. Szöke, in *Short Wavelength Coherent Radiation: Generation and Applications*, ed. D. T. Attwood and J. Bokor (AIP, New York, 1986) AIP Conf. Proc. No. 147, p. 361.
- [8] J. J. Barton, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1356(1988).
- [9] M. Tegze and G. Faigel, *Nature*, **380**, 49(1996).
- [10] T. Gog, P. M. Len, G. Materlik, D. Bahr, C. S. Fadley and C. Sanchez-Hanke, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3132(1996).
- [11] J. J. Barton, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3106(1991).
- [12] P. M. Len, J. D. Denlinger, E. Rotenberg* and S. D. Kevan, B. P. Tonner, Y. Chen and M. A. Van Hove, and C. S. Fadley, *Phys. Rev. B*, **59**, 5857(1999).
- [13] T. Matsushita, F. Z. Guo, M. Suzuki, F. Matsui, H. Daimon, and K. Hayashi, *Phys. Rev. B*, **78**, 144111(2008)
- [14] A. Uesaka, K. Hayashi, T. Matsushita, and S Arai, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*(to be published).
- [15] T. Matsushita, F. Matsui, H. Daimon, and K. Hayashi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 178-179, **195**(2010).



上坂 彰朗

Akio UESAKA

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部



林 好一

Kouichi HAYASHI

東北大学 金属材料研究所
博士 (工学)



松下 智裕

Tomohiro MATSUSHITA

公益財団法人高輝度光科学研究センター
博士 (理学)



新井 重俊

Shigetoshi ARAI

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部