高分解能電子顕微鏡の最近の発展 — 電子顕微鏡の情報限界に挑む —

大阪大学工学部 高井義造

Yoshizo TAKAI: Recent Developments in High Resolution Electron Microscopy — Challenge to Information Limit of Electron Microscope —

High resolution transmission electron microscopes nowadays achieve a point resolution beyond 0.2nm so that structural information can be visualized at the atomic scale. However, since the images are strongly influenced by dynamical electron scattering and imaging parameters such as defocus and spherical aberration, it is still difficult to determine the structure directly from the images without a priori knowledge. Some recent technological developments have possibilities to solve this problem. A novel approach based on defocus-modulation image processing allows us to correct spherical aberration, leading to marked improvement of the resolution and direct retrieval of structural information from the processed images.

1. はじめに

高分解能電子顕微鏡の最大の特徴の一つは、原子のレベルで構造観察ができる点にある。しかしながら、電子の散乱には多重散乱効果がありレンズには収差による不完全性があるなどの理由により、一般に電子顕微鏡像から直接原子構造を決定することは難しい。これまでは原子構造決定のために観察像をシミュレーション像と比較検討する方法がとられてきたが、この方法は試行錯誤的に行われるため時間がかかり、しかもあらかじめ構造に関する情報がない場合には決定能力にかける方法であった。上述の2つの理由のうち前者は電子と物質の相互作用が大きすぎるために発生する問題で、本質的に避けられない。しかしながら後者の問題に対しては、レンズの結像特性がよく理解できている現状を考えると、何らかの解決策があるはずである。レンズの収差のうち最も重大な影響を与えるのは球面収差である。球面収差があると、像にボケが発生し像強度から直接原子構造を決定することができなくなる。球面収差補正の研究はこれまで様々な方面から続けられてきたが、

電界放出型電子銃の開発により干渉性の高い電子線が利用できるようになった結果、原子レベルの像に対しても適用できる新しい方法が現実化してきた。電子線ホログラフィーによる方法¹⁾や、連続的に焦点位置を変化させて撮影した複数枚の画像を用いる方法²⁾⁴⁾、半平面開口絞りをを用いる方法³⁾等である。

本報告では我々の開発した焦点位置変調方式の画像処理法による球面収差補正の原理を概説し、情報限界までの分解能の向上が達成された結果を紹介して原子構造の直接決定の可能性を探りたい。

2. 焦点位置変調型画像処理による球面収差補正の原理

2.1 コントラスト伝達特性

電子顕微鏡の試料が散乱電子に対し位相のみを変化させる物体である場合、その像コントラストは次式で示すように位相コントラスト伝達関数によって変調を受けて伝達される。

$$\sin \gamma(\mathbf{g}, \Delta f) = \sin \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{1}{4} C_s \lambda^4 |\mathbf{g}|^4 - \frac{1}{2} \Delta f \lambda^2 |\mathbf{g}|^2 \right) \right\}$$

$$= \sin 2\pi \cdot \left(\phi_s - \frac{\lambda |\mathbf{g}|^2}{2} \cdot \Delta f \right)$$

ここで $\mathbf{g}$ は試料面での2次元空間周波数ベクトルで、 Δf はデフォーカス量、 $\gamma(\mathbf{g}, \Delta f)$ は波面収差関数と呼ばれ、対物レンズの球面収差係数 C_s によって発生する電子波の位相のズレ ϕ_s や焦点はずれ量 Δf によって発生する位相ズレにより表される。位相コントラスト伝達関数は球面収差が存在する場合、一般に第1図(a)に示すように伝達される空間周波数 $\mathbf{g}$ に対して振動する。伝達関数の値が ± 1 で一定値をとっている場合は明るいあるいは暗いコントラストで減衰なしで伝達されることを示しているが、伝達関数が振動している領域では、空間周波数に応じて像コントラストに明暗の反転が発生し像がぼける。したがって一般に電子顕微鏡の分解能は、そのような反転が発生しない領域が最大となるフォーカス条件(Scherzer focus)における最大空間周波数(Scherzer limit)で定義される。加速電圧が200kVで球面収差係数が1.4mmの電子顕微鏡の場合は約0.27nmの分解能を持っているが、実際にはさらに高い空間周波数を持つ構造情報が振動領域に含まれている。ここでもし位相の乱れを回復することができ第1図(b)に示すような伝達関数が実現できれば、像コントラストの反転がなく

第1図 (a)Scherzer focusにおける位相コントラスト伝達関数(矢印はScherzer limitを示す)と(b)処理後に実現される実効伝達関数

なり、電子顕微鏡の分解能は像に取り込まれた最大空間周波数すなわち情報限界まで高められ、観察像から直接原子構造が決定できる可能性が増すことになる。この試みは古くからフーリエ面におけるフィルター処理¹⁾等により行われてきたが、伝達関数がゼロ近傍の空間周波数成分については修復することが不可能であること、また特定空間周波数の雑音が強調されるために偽の画像情報がしばしば発生すること等が問題で、真の意味で情報限界にせまる高分解能化は実現されていなかった。

我々は以下に示すような原理に基づき複数枚の画像を用いて実空間で重みつき画像積分を実行することで球面収差を補正しこのような伝達関数の回復ができる新しい画像処理法を考案した²⁾。

2.2 特定空間周波数の抽出と球面収差補正

一定の空間周波数を有する電子顕微鏡像のコントラストは焦点はずれ量により周期的な変化を繰り返す。これは横軸に空間周波数ではなく焦点はずれ量をとった場合の位相コントラスト伝達関数が、第2図(a)に示すように、伝達する空間周波数 $\mathbf{g}$ に応じて $\frac{\lambda |\mathbf{g}|^2}{2}$ の周期で正弦波的に振動するためである。第2図(a)において1点鎖線で示したカーブは、球面収差による位相シフト ϕ_s を示しており、このシフト量を考慮する事で球面収差の影響が除去される。そこで焦点を連続的に変えたスルーフォーカス像に対し、第2図(a)に示した位相コントラスト伝達関数に一致した重み関数をかけて画像を積算処理すると、特定の空間周波数成分が無球面収差で抽出される。第2図(b), (c)は 3nm^{-1} と 4nm^{-1} の空間周波数に対する抽出処理結果で、半径の異なるリング状のパワースペクトルから分かるように、特定の空間周波数のみが抽出されていることがはっきりと確認できる。すなわち実空間の画像積分により従来の周波数フィルタリングが可能になったことを示している。

無球面収差観察は、上述の特定空間周波数の無球面収差抽出法を全空間周波数に拡張する事によって実現される。第2図(b), (c)に示したように、特定の空間周波数の抽出処理は他の空間周波数に対して全く影響を及ぼしていない。したがって全空間周波数の情報をくまなく抽出するためには、第2図(a)に示したようなあらゆる空間周波数に対する重み関数を足し合わせた重み関数を考えれば良い事になる。試料に振幅成分が存在する場

第2図 (a) 位相コントラスト伝達関数と特定空間周波数の抽出 ((b)3.0nm⁻¹, (c)4.0nm⁻¹)

合は $\cos(\gamma(g, \Delta f))$ で表される振幅コントラスト伝達関数に対して同様の処理をすればよい。すなわち

試料の振幅成分と位相成分を無球面収差で再現するための最終的な重み関数は

$$w_r(\Delta f) = \int_0^\infty F(\mathbf{g}) \cdot \cos \gamma(\mathbf{g}, \Delta f) d \frac{\lambda |\mathbf{g}|^2}{2}$$

$$w_i(\Delta f) = \int_0^\infty F(\mathbf{g}) \cdot \sin \gamma(\mathbf{g}, \Delta f) d \frac{\lambda |\mathbf{g}|^2}{2}$$

となる。ここでこの積分における積分変数は $\frac{\lambda |\mathbf{g}|^2}{2}$ である点に注意する必要がある⁷⁾。F(g)は処理により再現したい実効的な伝達関数で第1図(b)に示すように我々が任意に設定できる。但し情報限界を上回る実効的な伝達関数を入力しても、像にその空間周波数成分が含まれていない場合は意味がない。第3図(a), (b)に最終的な重み関数の例を示した。無球面収差像 $\hat{I}_r(\mathbf{r})$, $\hat{I}_i(\mathbf{r})$ は、スルーフォーカス像 $I(\mathbf{r}, \Delta f)$ に対して上述の重み関数をかけ実空間で画像積分して求められる。すなわち

第3図 (a)位相成分と(b)振幅成分に対する球面収差補正のための重み関数

$$\hat{I}_r(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} w_r(\Delta f) \cdot I(\mathbf{r}, \Delta f) d\Delta f$$

$$\hat{I}_i(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} w_i(\Delta f) \cdot I(\mathbf{r}, \Delta f) d\Delta f$$

である。実際の積分は無限のフォーカス範囲で行う必要はないが、たとえば第1図(b)に示するような実効的な伝達関数を仮定した場合は、第3図(a), (b)から分かるように、100nmのオーバーフォーカスから400nmのアンダーフォーカスの広い範囲にわたる複数枚の画像が球面収差補正に必要となる。

3. 実験結果と考察

3.1 収差補正システム

第4図は、電界放出型電子銃を搭載した電子顕微鏡(HF-2000, 加速電圧200kV, 球面収差係数 $C_s = 1.4\text{mm}$)に、焦点位置変調方式の画像処理システム⁸⁾を組み込んだブロック図である。中央のパーソナルコンピュータの制御により電子顕微鏡の対物レンズの励磁電流を徐々に変化させてスルーフォーカス像 $I(\mathbf{r}, \Delta f)$ を撮影する。この時同時にコンデンサーレンズを調整して像の明るさを一定に保ち像シフトコイルを調整して像ドリフトを補正する。このような補正を受けて記録された一連のスルーフォーカス像に対し、実験的に求めた結像パラメータを用いてあらかじめ計算しておいた重み関数を用いて上述の積分をワークステーションで実

第4図 焦点位置変調方式の画像処理システムのブロックダイアグラム⁸⁾

第5図 アモルファスカーボン薄膜の(a), (b)オリジナル像および, (c), (d)球面収差補正した位相像とそのパワースペクトル。(e)オリジナル像と(f)球面収差補正した位相像のThon ダイアグラム⁸⁾。

施し、最終的に得られた球面収差補正像がモニターに表示される。今回の実験では 256×256 の画素数からなる512枚のスルーフォーカス像が 2.1nm のフォーカスステップで17秒で取り込まれ、このうち256枚の画像が球面収差補正に利用された。

3.2 アモルファスカーボン薄膜の無球面収差観察

焦点位置変調方式の画像処理法により球面収差の影響を取り除くことができるかどうかを検証する実験を行った⁸⁾。第5図は、厚さ約 4nm の非晶質カーボン薄膜を約70万倍の倍率で撮影したオリジナル像と処理像でそれぞれのパワースペクトルとともに示した。(a)はScherzerフォーカスで撮影されている。パワースペクトル(b)にあらわれた黒いリングは球面収差によって欠落した情報を示しており、この顕微鏡の分解能を表している。(c)は重み関数 $w_1(\Delta f)$ を用いて球面収差補正した位相成分の処理像を示している。処理像のパワースペクトル(d)から、(b)で欠落していた情報が修復され無球面収差観察が実行されていることが分かる。さらに定量的な評価法として第5図(e), (f)に一連のスルーフォーカス像から計算したThon ダイアグラム⁹⁾を示した。Thonダイアグラムはスルーフォーカス像

のパワースペクトルの動径方向の強度分布をデフォーカス量の関数として表示したものである。オリジナル像のダイアグラム(e)では左右非対称となっていることから球面収差が存在していることが分かるが、補正後の位相成分のダイアグラム(f)では左右対称となり球面収差が完全に補正されており、しかもジャストフォーカスで位相成分にコントラストがついて観察されている。それにともない分解能は 0.27nm (3.7nm^{-1})から電子顕微鏡の情報限界に近い 0.18nm (5.5nm^{-1})まで高められていることがわかる。

3.3 結晶表面の無球面収差観察への応用

球面収差による影響が特に顕著である結晶表面の観察にこの方式を適用し、球面収差の除去効果が実像でどの程度有効に働いているかを確認した¹⁰⁾。第6図は、スルーフォーカスで撮影した金結晶の(110)表面のプロファイル像のオリジナル画像である。どの像も球面収差の影響のために表面付近の原子位置を決定するには十分でない。たとえば(a)はジャストフォーカスでの像で、結晶の存在しない領域にも格子縞が現れている。(b)はシュルツァーフォーカス付近で撮影した像で結晶表面の

第6図 金結晶表面のスルーフォーカス像 ((a) $\Delta f = 0\text{nm}$, (b) $\Delta f = 71\text{nm}$, (c) $\Delta f = 159\text{nm}$ (underfocus))と(d)球面収差補正した位相像, および(e)シミュレーション像¹⁰⁾。結晶厚みは4nm, 表面歪みの無い構造を仮定した。

形状が最もよく現れているが、球面収差の影響により結晶の上部に僅かに格子縞のしみだしがみられる。(c)の焦点はずれ量では格子縞のしみだしが少なくコントラストの強い像が得られているが、原子ステップの形状がはっきりしない。第6図(d)は、(a), (b), (c)の各像を含んだ256枚のスルーフォーカス像より再生された位相成分の無球面収差像で、ステップの形状と格子縞の両方が明瞭に観察できる。この写真から(110)結晶表面で 2×1 missing-row型の再構成構造が観察できる。また再構成した領域の像強度の極大値は基本的な原子位置から白い矢印で示したものは内側に、黒い矢印は外側に僅かにずれて観察されている。動力学的回折理論¹¹⁾と部分的可干渉性を考慮した結像理論¹²⁾を用いて、焦点位置変調型画像処理を計算機上で全く同じ手続きでシミュレーションした例を第6図(e)に示した。結晶の厚みが増すと動力学的な散乱効果がコントラストに顕著に現れ、原子構造の直接的な読みとりは困難であったが、結晶の厚みが6nm以下の場合には結晶表面においても $\pm 0.01\text{nm}$ の精度で像強度の極大値が原子位置を示していることが確認できた。よって観察された格子点の

ずれは結晶中に存在するものと推定される。

4. まとめ

焦点位置変調方式の画像処理による無球面収差観察の原理と例を報告した。アモルファス薄膜のThonダイヤグラムから球面収差が補正されていることを確認し、電子顕微鏡の分解能がScherzer limitから情報限界近くまで改善されることを示した。金結晶表面のプロファイル像への適用例では、球面収差を除去した効果により、結晶表面の形状ならびに結晶格子像がより鮮明に観察でき、処理像から局所的原子構造を直接決定する可能性が増大することをシミュレーション結果とともに示した。

今回紹介した方法⁴⁾は、電子線ホログラフィーによる方法に比べて電子線パイブリズムのような取り扱いの困難な部品を用いる必要がなく、ビデオカメラで撮影した高分解能像を単純に実空間で重みつき画像積算することで球面収差が補正される点など、実用性の上でも優れている点が多い。我々はさらに、本方法が実空間での処理であるという特徴を活かし、加速電圧変調方式により球面

収差補正を実時間で実行する実験に取り組んでいる¹³⁾。原子の運動等の実時間観察に適用できると思われる。また球面収差に加えて色収差を同時に除去するホローコーン結像法¹⁴⁾を新しく開発中である。この方式は情報限界を越えた分解能で無球面収差観察ができる可能性を持っている。これまでの電子顕微鏡を一步越えた新しい顕微鏡の可能性を期待されたい。

文 献

- 1) H. Lichte: *Ultramicroscopy* **20**, 293 (1986).
- 2) T. Ikuta: *J. Electron Microsc.* **38**, 415 (1989).
- 3) D. Van Dyck and M. Op de Beeck: *Proc. XIIth Int. Congr. Electron Microsc.*(Seattle), 1, 26 (1990).
- 4) Y. Taniguchi, Y. Takai, T. Ikuta and R. Shimizu: *J. Electron Microsc.* **41**, 21 (1992).
- 5) M. Hohenstein: *Ultramicroscopy* **35**, 119 (1991).
- 6) P. W. Hawkes(Ed.): *Computer Processing of Electron Microscope Images*, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- 7) Y. Taniguchi, T. Ikuta and R. Shimizu: *Optik*, **96**, 129 (1994).
- 8) Y. Taniguchi, Y. Takai, R. Shimizu, T. Ikuta, S. Isakozawa and T. Hashimoto: *Ultramicroscopy* **41**, 323 (1992).
- 9) F. Thon: *Z. Naturforsch.* **20a**, 154 (1965).
- 10) Y. Takai, Y. Taniguchi, T. Ikuta and R. Shimizu: *Ultramicroscopy* **54**, 250 (1994).
- 11) A. Howie and M. J. Whelan: *Proc. R. Soc. A* **263**, 217 (1961).
- 12) K. Ishizuka: *Ultramicroscopy* **5**, 55 (1980).
- 13) T. Ando, Y. Taniguchi, Y. Takai, Y. Kimura, R. Shimizu and T. Ikuta: *Ultramicroscopy* **54**, 261 (1994).
- 14) Y. Takai, N. Oba, T. Ando, T. Ikuta and R. Shimizu: *Proc. 13th Int. Congr. Electron Microsc.* (Paris), Vol.1, 153 (1994).