

1. 電子線結晶構造解析の最先端

球面収差補正による高分解能電子顕微鏡法の分解能向上

名古屋大学エコトピア科学研究機構 田中 信夫

Nobuo TANAKA: Resolution Enhancement in Recent Spherical Aberration Corrected High-resolution Transmission Electron Microscopy

Recent development of spherical aberration correction in high-resolution electron microscopy (C_s -corrected HREM) is reviewed by focusing on TEM instruments. Basis of the the previous HRTEM and new scientific elements for C_s -corrected one are summarized, and recent applications of the method to nano materials and interfaces are described through explaining its characteristic and the future prospects.

1. はじめに

近年電子レンズの球面収差補正技術が実用域に達し、透過電子顕微鏡 (TEM) と走査透過電子顕微鏡 (STEM) の分解能は 200 kV の加速電圧の装置でも 0.1 nm を切れる可能性が出てきた。TEM については 1949 年の Scherzer の論文¹⁾以来、STEM については 1970 年の Crewe の実験²⁾以来、対物レンズの球面収差係数 (C_s) とそれを打ち消すデフォーカス量 (Δf) の最適化は、高分解能電子顕微鏡法 (HRTEM) の中心的話題であった。Rose-Haider³⁾や Krivanek⁴⁾らの長年の努力によって多極子レンズによる球面収差補正技術が実用化され、HRTEM は新しい時代に入ったと言える。しかし、ほぼ完全な位相物体である原子を見る場合の HRTEM については $C_s \rightarrow 0$, $\Delta f \rightarrow 0$ では像コントラストがつかないという新たな問題も提起している。本解説では球面収差補正による分解能向上の現状を高分解 TEM に焦点をあわせて説明する。はじめにこれまでの HRTEM の結像理論の復習をしてみよう。

2. 理論的整理

2.1 これまでの HRTEM の最適結像と分解能

多くの教科書や解説にあるように、TEM の分解能は対物レンズの三次の球面収差 (係数 $C_s (= C_3)$) と回折収差の和で主に決まる。⁵⁾すなわち像のボケ (収差) δ は、 α をレンズを使う最大の角度として、次の式 (1) で

$$\delta = C_s \alpha^3 + \frac{0.61\lambda}{\alpha} \quad (1)$$

書け、この δ を最小にする α の値は簡単な微分計算によって次の式 (2) になる。

$$\alpha_{\text{opt}} = \sqrt[4]{\frac{0.62\lambda}{3C_s}}, \quad \delta_{\text{min}} = 1.21\sqrt[4]{C_s\lambda^3} \quad (2)$$

式 (1) はそれぞれの収差によるボケを幾何光学的に単純和にしたものである。Scherzer は透過波と散乱波の干渉

も考慮し、この問題を波動光学的に扱って、われわれが現在用いている分解能の式と最適対物絞りの大きさを式 (3) のように求めた。そしてこの α_{opt} の大きさの絞りを対物レンズの後焦面に入れることにより、明視野像のコントラストを得るとともに、後述の式 (9) のコントラスト伝達関数が振動する部分を切ってしまう工夫をした。¹⁾

$$\alpha_{\text{opt}} = 1.5\sqrt[4]{\frac{\lambda}{C_s}}, \quad \delta_{\text{min}} = 0.65\sqrt{C_s\lambda^3}, \quad \Delta f_{\text{opt}} = 1.2\sqrt{C_s\lambda} \quad (3)$$

この δ をシェルツァー分解能、 Δf をシェルツァーフォーカスと呼ぶ。この式に 200 kV で加速された電子の波長 0.0025 nm、 $C_s = 0.5$ mm を入れると $\delta \approx 0.2$ nm となる。

2.2 シェルツァーの位相コントラスト法

上記の Scherzer の論文には、電子顕微鏡版の位相差顕微鏡の考えも含まれている。試料に入射した電子は試料中の静電ポテンシャル $V(x, y, z)$ と相互作用して、その位相だけを変え (屈折し)、振幅変化をほとんど受けない。^{1),5)}したがって実空間の一次元座標 (x) で試料の出射面の波動関数を記述すると、位相変調項のみで

$$\Psi_s(x) = \exp(i\sigma V_p(x)) \quad (4)$$

となる。ここで σ は $2\pi\lambda E(1 + \sqrt{1 - \beta^2})$ ($\beta = v/c$) であり、相互作用定数という。 V_p は試料の静電ポテンシャルを電子線の入射方向へ投影したものである。したがって完全なレンズ系により、この波動関数がそのまま像面に転送されれば、 $I = \Psi_s \Psi_s^* = |\exp(i\sigma V_p)|^2 = 1$ なので、試料のあるところのないところで強度差がつかない (コントラスト = 0)。この事情は試料が軽元素の単原子やクラスターのときに使われる「弱い位相物体近似」が成り立つときも同じである。すなわち式 (4) を展開し一次項までとって像の強度を求めると、

$$I \approx (1 + i\sigma V_p)(1 - i\sigma V_p^*) = 1 + i\sigma(V_p - V_p^*) + \sigma^2 V_p^2 \quad (5)$$

となる。⁵⁾ここで V_p^* は V_p の複素共役である。

試料中での電子線の吸収がなければ V_p は実数であり、

$V_p = V_p^*$ であるので、二次の非線型項 $\sigma^2 V_p^2$ を無視すれば、試料のあるところの強度はやはり 1 となる。ここで i は散乱波の作る波動場の位相が実空間座標の表示でも $\pi/2$ 進んでいることを表す。式 (5) でも i を消すことができれば $I = 1 + 2\sigma V_p$ となって位相物体なのにコントラストがつくことになる。これがゼルニケの位相差光学顕微鏡の原理である。⁶⁾ 彼は微小な位相変調円板を工夫し、レンズの後焦平面で透過波の位相を $\pi/2$ ($\exp i\pi/2 = i$) ずらした*1。一方電子顕微鏡では対物レンズの収差とディフォーカスによってレンズ伝達関数 $\exp -i\chi(u)$ (u は空間周波数) を調節し、特定の散乱波の位相をずらし、位相差顕微鏡と同じことを行うことができる (関数 χ の形は後述の式 (9) 参照)。

シェルツァーはこのような考え方ではほぼ純粋な位相物体である単原子でも像面上に観察可能な強度差 (= コントラスト) をつけることができることを上記の論文で示した。すなわち幾何光学的観点からは「問題児」であった球面収差やディフォーカスは原子レベルの観察のためには必須の要素になったのである。これまでの高分解能電子顕微鏡法は 2.1 で議論した分解能を向上させることと、ここで述べた像コントラストをつけることの見事なカウンターバランスの上に成り立っていたのである。

それでは球面収差を補正した TEM ではどうなるであろうか。 $C_s = 0$, $\Delta f = 0$ では、後に式 (9) で与える波面収差関数 χ の式と像強度の式 (10) から、 $\chi(u) = 0$, $\sin\chi(u) = 0$ になるので、像コントラストはゼロとなり、上記の「ゼルニケ法」は使えなくなる。このことが「収差補正 TEM では分解能は上がるが、像コントラストをつける問題は振り出しに戻った」といわれる理由である。一方、式 (5) の二次の項はもともと強度が弱いために無視できていたわけで、この項のみを使っても高い像コントラストを得るのは難しい。妥協策として C_s をゼロに近い有限値に保つことによって分解能を稼ぎ、かつ位相コントラストとしての像コントラストをつける結像条件が検討されている。⁷⁾

2.3 Delocalization の極小化—最適結像条件を決めるもう一つの要素—

Delocalization (非局在化) という単語は HRTEM の最近の講演や論文によくでてくる言葉になった。電子顕微鏡も含めて顕微鏡は「局所化されたものを観察する」道具である。結晶内欠陥や表面、界面などが 1 対 1 対応で試料面から像面へ“写像”されることが理想である。概略 1 nm 以上の大きさの構造についてはこれが実現しているが、原子面のオーダーの HRTEM 像では偽像がでることはよく知られている。例えば数原子層の黒鉛結晶の c 面を断面観察すると、ディフォーカスの度合いによって層数が違っ

て見えることがあることがすでに 1970 年代に飯島によって指摘されている。⁸⁾ すなわち試料端の効果であるフレネル縞と結晶の原子面からの格子縞の干渉によって表面、界面の数層は間隔やコントラストが実際とは違った像がでることがある。これらを総称して delocalization と呼ぶ*2。

Lichte は、電子線ホログラフィーの分解能を 0.1 nm 以下にするために、 C_s が有限な場合の上記の効果を一般化して、delocalization を最小化するディフォーカスを提案した。⁹⁾ これがリヒテフォーカスと呼ばれるものである。

理論の要点は以下のようなものである。2.1 で述べたシェルツァーフォーカスは像コントラストにおける干渉性の部分を最適化するものである。一方入射電子が平面波からずれていたりと、加速電圧の変動などに寄因して波長にゆらぎがあるときは、高角側でコントラスト伝達特性が減衰する。線型結像理論¹⁰⁾では、次の式 (6) と式 (8) で示す 2 つの減衰関数を 2.2 で紹介したシェルツァーの伝達関数 $\exp -i\chi(u)$ にかける。式 (6) は C_s と Δf を含むので、Lichte はこの式を最適化した。

$$S(u) = \exp \left(-\pi^2 (\beta / \lambda)^2 (C_s \lambda^3 u^3 - \Delta f \lambda u)^2 \right) \quad (6)$$

($\Delta f > 0$: アンダーフォーカス)

ここで β は照射の開き角である。^{5), 9)}

証明は原著論文を参照していただくとして、式 (8) で示す色収差による減衰関数が決める情報限界 u_{\max} までの範囲で「式 (9) の波面収差関数の微係数、 $d\chi/du$ がとる最大値をできるだけ小さくする」ためのディフォーカス値として $0.75 C_s \lambda^2 u_{\max}^2$ を Lichte は導いた。

2.4 球面収差補正 TEM の最適ディフォーカス

単原子やクラスター試料の最大コントラストを与えるシェルツァーフォーカスは前述のように点分解能とのカウンターバランスで導出されてきたので、上記のリヒテフォーカスとは異なる。この 2 つを調合させる条件が 2002 年に Lentzen によって議論された。¹¹⁾ まず一つは、式 (3) のシェルツァー分解能を情報限界 u_{\max} と置き C_s を最適化する方法である。このときは像コントラストは大きい、delocalization は $3/8 (u_{\max})^{-1}$ となりボケが大きくなってしまふ。第 2 番目の妥協案は「シェルツァーフォーカス」=「リヒテフォーカス」と置くやり方である。ここから C_s の最適値も決まり

$$C_{s, \text{opt}} = \frac{64}{27} \frac{1}{\lambda^3 u_{\max}^4}, \quad \Delta f = \frac{16}{9} \frac{1}{\lambda u_{\max}^2} \quad (7)$$

となる。この導出で注意が必要なのは上記の議論には対物レンズの五次の球面収差係数 (C_5) の考慮はされていないことである。ただし Rose-Haider 型の補正装置を使う限り、 C_5 は数 mm の大きさに止まる。¹²⁾ したがって $\alpha = 2.5 \times 10^{-2}$ rad を入れると (200 kV で 0.1 nm 分解能に相当)、 $C_5 = 10$ mm としてもボケは 0.1 nm 以下になる。したがって 0.1 nm までの議論に C_5 の影響はあまり大きくない。

2.5 色収差による分解能の制限

以上の議論で C_s が極小化された場合の可干渉性結像の最適化はなされた。分解能を制限する残る要因は色収差に

* 1 実際の光学装置では輪帯状の位相板を用いている。

* 2 STEM-EELS, EDX 法でもプローブのあたっていないところから構成元素の信号がでることを称して delocalization と呼ぶこともあるが、別の現象である。

よるものである。この減衰関数は

$$D(u) = \exp(-0.5\pi^2\lambda^2\Delta^2u^4)$$

$$\Delta = C_c \left[\left(\frac{\Delta E}{E} \right)^2 + \left(\frac{\Delta E_0}{E_0} \right)^2 + \left(\frac{2\Delta I}{I} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

と書ける。⁵⁾ ここで ΔE は加速電圧のゆらぎ, ΔE_0 は電子銃からの放出電子のエネルギー幅 (熱陰極: 0.6 ~ 1 eV, 冷陰極: 0.3 ~ 0.4 eV), ΔI は対物レンズ電流のゆらぎ, C_c は色収差係数で, これらのゆらぎをまとめた Δ は「ディフォーカス幅 (energy spread)」と呼ばれる。最近の TEM 装置では Δ の値は 5 nm 以下になっているが, 指数関数の計算から, 0.1 nm 以下の点分解能を目指すためには Δ は 1 nm 程度にする必要がある。 C_c は 200 kV の HRTEM 装置で概ね 1 mm であるので $\Delta E/E \leq 1 \times 10^{-6}$ となり, $E = 2 \times 10^5$ を入れると 0.2 eV となる。上記のように冷陰極からの電子を使っても 0.3 ~ 0.4 eV のエネルギー幅があるので, 0.1 nm 以下の点分解能を目指すためには電子銃の出口にエネルギー単色器 (モノクロメータ) をおく必要性がでてくる。

3. 実際の球面収差補正 TEM 装置

図 1, 2 にわれわれが使っている装置と収差補正装置内のレンズ構成を示す。³⁾ 補正装置は 200 kV の熱電界放射電子銃付きの TEM (JEM-2010F と 2100F) の対物レンズと中間レンズの間に取り付けられている 25 cm の長さの円筒状のものである (白矢印)。¹³⁾ この中に図 2 に示したように 2 つの 6 極子レンズ (四角印) と 2 組の転送レンズが納められている。実用化している球面収差補正装置にはこの Rose-Haider 型³⁾ と 4 極子と 8 極子を組み合わせた STEM 用の Krivanek 型⁴⁾ があるが, 前者は構造が簡単なことと, 200 kV でレンズ取り込み角が $\alpha = 40$ mrad まで小さい収差で使えるという特徴がある。

収差補正を実際に行うにはレンズの収差係数のその場測定とそれに応じた多数のレンズ励磁条件の自動調整が必須である。レンズ係数のその場測定には 1977 年に Zemlin が発表したコマ収差補正の論文が基礎になっている。¹⁴⁾ この方法では非晶質薄膜を種々の斜め照射条件で高倍率撮影し, そのフーリエ変換図形 (= 光学回折図形) の組 (Zemlin tableau と呼ばれる) の楕円度やリングの数から, 各種のレンズ係数や非点収差状態, 焦点はずれ量をその場で測定する。次いでそのデータを使ってコンピュータで求めた収差補正のための最適値にレンズの励磁電流を自動設定する。

実際の操作は直接倍率 30 万 ~ 60 万倍で行う。はじめに C_s を負の微小量も含めて希望値に設定し, 三次までの他のレンズ定数を最適化する (収差の一種である非点収差, コマ収差, ディフォーカスも自動調整される)。撮影の最終段階での軸調整は高倍率像を見ながら装置の通常操作ノブからも可能なようになっているので, プロの研究者に

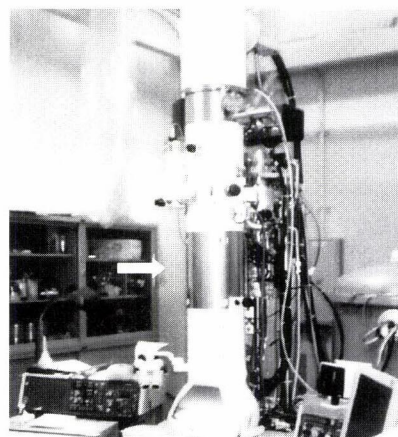


図 1 今回開発した 200 kV 球面収差補正 TEM の概観図。コラム中程の銀色の円筒が球面収差補正装置 (白矢印)。(General view of a 200 kV spherical aberration-corrected (C_s -corrected) TEM used in our group.)

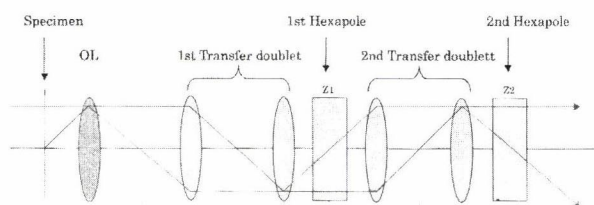


図 2 収差補正装置内のレンズ配置, 電子線は左から右へ流れる。2 つの四角が 6 極子による補正レンズ, その間をつなぐものが転送レンズ, 左端は従来の対物レンズ。(Arrangement of lenses in the corrector. Electrons run from left hand side to right.)

とってもまったく違和感はない。試料ホルダーは通常の 2 軸傾斜のものを用いることができる。また制限視野回折, ナノビーム回折などはこれまでどおりにできる。ちなみに収差補正前の対物レンズの球面, 色収差係数はそれぞれ 0.5 mm と 1.1 mm³ である。像は鏡体下部の 1 k × 1 k の画素をもつ CCD カメラで撮影するか通常のフィルムを用いる。¹³⁾

4. 球面収差補正 TEM の特徴とその応用例

4.1 分解能の向上

HRTEM の可干渉性結像のコントラストは, すでに 2.2 で説明したレンズ伝達関数 $\exp(-i\chi(u))$ の虚数部に依存する。すなわち u を空間周波数として次の式 (9) の位相コントラスト伝達関数 (phase contrast transfer function: PCTF) で決まる。⁵⁾

$$PCTF(u) = \text{Im}\{\exp(-i\chi(u))\} = -\sin \chi(u) \quad (9)$$

$$\chi(u) = 0.5\pi C_s \lambda^3 u^4 - \pi \Delta f \lambda u^2$$

($\Delta f > 0$; underfocus)

装置の分解能は線型結像理論の範囲内では, すでに説明したように式 (6) と式 (8) を式 (9) の PCTF にかけたもので表される。¹⁰⁾

図 3a は今回の装置に対応する $C_s = 10 \mu\text{m}$ とシェルツァーフォーカス $\Delta f_s \sim 7 \text{ nm}$ (アンダーフォーカス) での $\sin \chi$ 関数の様子を示している。 $\sin \chi$ は 0.4 nm から 0.1 nm

* 3 この補正装置を付加すると色収差係数は少し大きくなる ($C_c = 1.4 \text{ mm}$)。

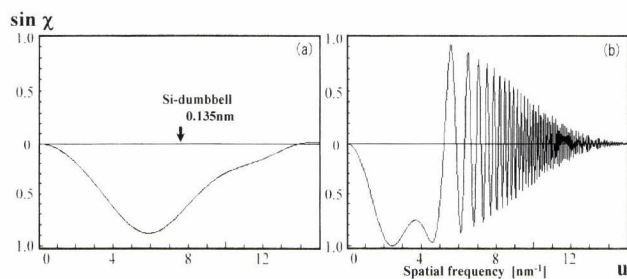


図3 今回のTEM装置の位相コントラスト伝達関数。(a)式(9)のPCTF, $C_s = 10 \mu\text{m}$, $\Delta = 2 \text{ nm}$, $\Delta f = 7 \text{ nm}$, 従来のもの(b) ($C_s = 0.5 \text{ mm}$). (Phase-contrast transfer function (PCTF) of the C_s -corrected TEM (a) and ordinary one (b).)

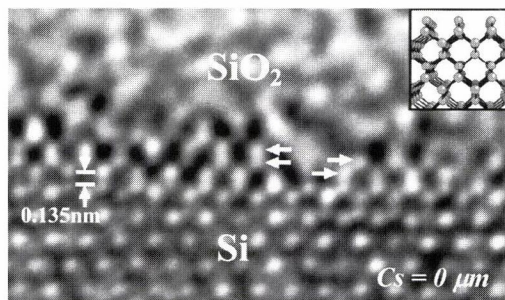


図4 SiO_2/Si (100) 界面の球面収差補正TEM像.¹⁵⁾ $C_s = 10 \mu\text{m}$, $E = 200 \text{ kV}$. (C_s -corrected high-resolution image of a SiO_2/Si interface.)

まで-0.5以下の値をとり, 単原子クラスターなどの試料の像に黒いコントラストを与える。従来の200 kVのTEMでは $\sin\chi$ は0.2 nm付近で一度ゼロになってしまい, そこからは少しの空間周波数の変化で+1から-1までの振動を繰り返したが(図3b), 今回の装置ではそのようなことは起こらない。分解能チェックの標準試料であるシリコン(110)結晶に見られるダンベル像の空間周波数($u = 1/d$; $d = 0.135 \text{ nm}$)も, この「正常コントラストの窓」の中に入っている(図3a)。

図4はそのような条件で撮影された SiO_2/Si (001) 界面の高分解能像である。¹⁵⁾ 界面でシリコン原子のダンベル対が残っているところと壊れてしまっているところ(白矢印)が直視できる興味深い像である。ここでダンベル像が白コントラストで写し出されている理由は試料が少し厚いためである(動力学的回折効果による位相ズレ)。

2.3, 2.5で説明したように透過電子顕微鏡の分解能は上記の可干渉コントラスト伝達関数のみならず入射電子の照射角と色収差の影響を受ける。照射角の効果は C_s が極小化されてしまっているため, 2.3のリヒテフォーカスの議論はあるが, 影響は大きくない。分解能をさらに上げるには式(8)の ΔE や ΔE_0 を小さくする必要がある。 ΔE については装置電源の安定度を高める必要がある。 ΔE_0 は電子銃出口にモノクロメータを置くことによって改善される。実用間近のTEM用モノクロメータとしては, ①ウィーンフィルタ1段型,¹⁶⁾ ②同2段型,¹⁷⁾ ③静電オメガ型がある。¹⁸⁾ 収差補正HRTEMとして実験データがすでに出ているものは①と③である。図5は①のタイプのモノクロメータを

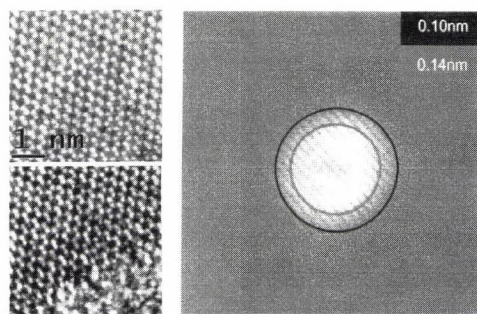


図5 電子銃下にモノクロメータを追加した200 kV収差補正TEMによるSi (110)結晶の高分解能像とそのフーリエ変換図形。¹⁶⁾ (High-resolution image of a (110) oriented silicon crystal taken by another C_s -corrected TEM with a monochromator and Fourier transform pattern of the image.)

熱電界放射型電子銃付きの200 kVの収差補正TEMに追加し, 入射電子のエネルギー幅を0.2 eV以下にした装置で得られた高分解能像とそのフーリエ変換図形であり, 0.1 nm以下に点分解能がのびていることを示す。¹⁶⁾ ここでフーリエ変換図形にでている斜めの縞は「ヤング縞の方法」と呼ばれる計測法のため, この縞によって式(8)の包絡関数による分解能の限界が明確に捕らえられる。

4.2 Delocalizationの極小化

これは球面収差補正の効果が最も顕著に現れる現象である。式(3)からわかるように, 球面収差TEMでは, 単原子の最大の位相コントラストを与えるシェルトワーフォーカス $1.2\sqrt{C_s\lambda}$ が10 nm以下になる。端面の影響であるフレネル縞(アンダーフォーカス条件では白いコントラスト)の幅Dは概略 $\sqrt{\lambda\Delta f}$ だから, $E = 200 \text{ kV}$, $C_s = 10 \mu\text{m}$ の場合のシェルトワーフォーカスの値を入れると $D \approx 0.13 \text{ nm}$ になる。このフレネル縞と格子縞の干渉が表面, 界面近傍の結像におけるdelocalizationの最大の原因であるので, 球面収差補正TEMではこの現象がほとんど起こらないことになる。図4を見ても界面に白いフレネル縞はほとんど見られず, $C_s = 1 \text{ mm}$ 程度のTEMで撮影された SiO_2/Si 界面の像と異なり, 界面1~2層のところでも像のコントラストの「異常」がない。この「原子または原子コラム直視性の特徴」は結晶内部の積層欠陥¹⁹⁾や転位の原子レベルの構造解析にも大きな役割を果たす。

4.3 コントラスト伝達関数の高角側の停留による利点

4.1ですでに述べたように, $C_s \approx 1 \text{ mm}$ 程度の従来のTEMでは, 観察する格子面間隔のところでPCTFが激しく振動するような状態であった(図3b)。そのためわずかなディフォーカス変化でも像コントラストが反転したり, たとえ基本周期の格子縞は反転しなくても, 二次の高調波の位相が反転して一次の格子縞に重なり複雑な像コントラスト変化を作り出していた。図3aに示すように, 収差補正TEMは, 多くの結晶性試料の原子面間隔がその中に入る0.4~0.1 nmの空間周波数の領域で, 比較的フラットな伝達特性を示す。したがって正焦点近傍のディフォーカス条件で撮影する限り, わずかのディフォーカス変化

に従来より不敏感な高分解能像が得られる. そのためコントラスト変化の大部分は試料中での回折現象—われわれが知りたい歪分布とか欠陥の有無—に帰すことができる.

この特徴を使って, 局所の厚さ変化や傾き, 歪状態を高分解能の格子縞の変化から読み取ることができる. 図6は2段に積層したGaP結晶の間の(100)界面に作られたInGaAs量子ドット左端部の高分解能断面像である.²⁰⁾ 上, 下部のGaP結晶の領域は0.136 nm 間隔のダンベル像が分離されて観察されるが, 量子ドットの界面近傍の格子縞は大きく乱れ, 0.31 nm の(111)格子縞しか観察されない. この原因を試料局所の歪による傾斜に求めた. 図7はGaP結晶を $[\bar{1}11]$ 方向, $[\bar{1}01]$ 方向および $[001]$ 方向へ数度程度傾斜した場合のシミュレーション像である. 1度程度の試料傾斜でダンベル像は分離なくなってしまう. 半定量的ではあるが, この研究から微小半導体デバイス中の局所歪状態をHETEM像から直視できる可能性が開けてきた. これまでもシミュレーション像との精緻な比較の研究が多くなされているが, 今回の場合, コントラスト伝達関数が「停留」しているためディフォーカス量を変えた

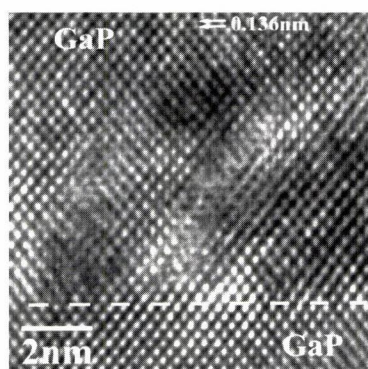


図6 GaP中に埋め込まれたInGaAs量子ドットの左端部の収差補正断面TEM像.²⁰⁾ (C_s -corrected high-resolution image of a left hand side area of an InGaAs quantum dot taken with the present instrument.)

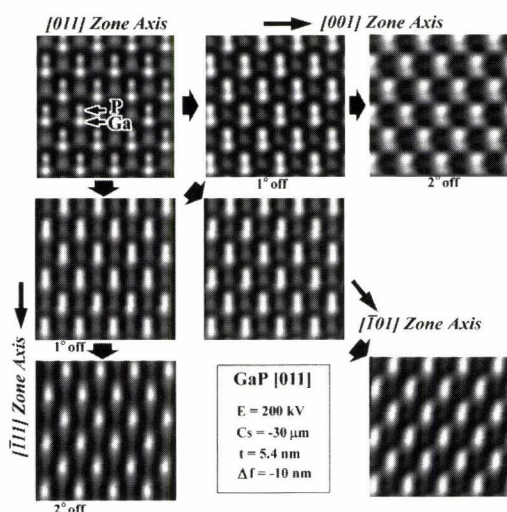


図7 GaP (110) 結晶を傾斜した場合のダンベル像の劣化の様子のシミュレーション像.²⁰⁾ (Simulated images of GaP crystals tilted from the $[011]$ zone axis into three crystallographic directions.)

シミュレーションが少なくてもよいという利点がある.

4.4 負の収差係数によるHRTEM像

この収差補正TEMでは C_s を数十 μm の負の値にすることもできる. 定常磁場による軸対称レンズの三次の収差係数が正であることは1936年にScherzerによって示されており,²¹⁾ この条件はHRTEM装置にとって絶対的なものであると思われてきた. 今回多極子補正レンズを使うことにより, 負の収差係数が使えるようになったことはTEMの結像理論の観点からも新しい展開が期待できる. ここではその一例を紹介する.

C_s が0.5 ~ 1 mm程度の正值の場合, 通常の位相コントラスト像は次の式(10)で記述でき, ディフォーカスと結像される空間周波数の関係は図8に示したThonのグラフ²²⁾で表せることはよく知られている. ここでアンダーフォーカス側の $n=0$ のブランチを使って結像することがシェルツァーフォーカスに対応する.

$$I(x) = 1 + 2\sigma V_p(x) \oplus \hat{F}\{\sin \chi(u)\} \quad (10)$$

σ は式(4)で, χ は式(9)で定義されたもので, \oplus と \hat{F} はそれぞれ二次元のコンボリューション演算とフーリエ変換を表す. シェルツァーフォーカス($\Delta f_s \approx 1.2\sqrt{C_s \lambda}$)近傍では, $\chi < 0$ となり第2項は負で黒い像コントラストを与える. この理論は式(5)に対物レンズの影響を含めたもので, 線型の結像理論といわれる. 式(10)で無視した項 $\sigma^2 V_p(x)^2$ は非線型項という. この項はいつも正なので白いコントラストを与える. $C_s > 0$ の場合図3aで見えるように広い空間周波数がほぼ一様に結像されるシェルツァーフォーカス条件では $\sin \chi < 0$ なので線型項は黒いコントラストを与える. 一方二次の非線型項の $\sigma^2 V_p^2$ は白なので, ディフォーカス変化に伴い像コントラストを複雑に変化させる原因となる.

もし $C_s < 0$ にとると $\Delta f_s < 0$ となり, 図8のThonのグラフは縦軸を対称線にして反転する.¹⁹⁾ このときはシェルツァーフォーカスも負(オーバーフォーカス)になり, 白いコントラストを与える. このコントラストは非線型項の白いコントラストと重なっても「白+白」で複雑性を与

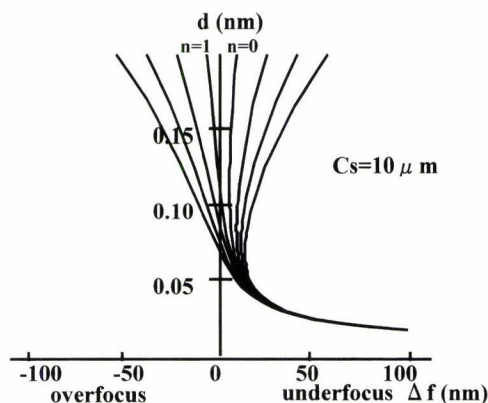


図8 球面収差係数 $C_s = 10 \mu\text{m}$ の場合のThonのグラフ(ディフォーカス—結像間隔特性). (Thon's diagram for $C_s = 10 \mu\text{m}$ (Relation between amounts of defoci and spacings imaged).)

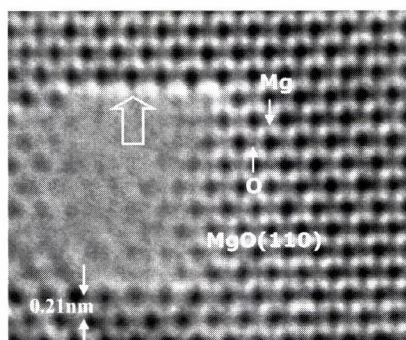


図9 酸化マグネシウム (MgO) (110) 超薄膜の球面収差補正 TEM 像。酸素原子コラムが再現性よく観察できる。²⁴⁾ 白い部分は薄い場所か穴。(Cs-corrected high-resolution TEM image of a thin film of a [011] oriented MgO crystal.)

えることが少ない。これがユーリッヒのグループが主張している酸素原子などの軽元素を観察するための「負の収差係数の利点」²³⁾である。

しかしながら、この議論には少し厚い試料での動力学的回折効果による回折波の位相ズレから生ずる像の反転のことはまったく考慮されていない。論文中のシミュレーションも薄い場合しかやっていない。このような主張が本当に普遍性をもつか十分注意して検討する必要がある。ちなみに我々の研究では、図9に示すように酸化マグネシウム結晶中の酸素原子コラムは $C_s > 0$ でも十分観察できている。²⁴⁾

また、上記の論文²³⁾にあるような格子像的な輝点ではなく、拡がりをもった像として酸素原子コラムが捉えられている。したがってこのような像から表面の原子のポテンシャルの真空側へのしみ出し状態などの研究も可能である(白太矢印)。

5. まとめ

本稿では1998年以来急速に発展した球面収差補正技術を取り入れたHRTEMの現状を概観した。この技術は次世代の電子顕微鏡技術の根幹であると考えられているので各国もこの装置の導入を急いでいる。現在のところ論文として公刊されているのは、ドイツのユーリッヒと著者のグループが主だったものであるが、今後ドイツ(ドレスデン大)、²⁵⁾ 英国(オックスフォード大)、²⁶⁾ 米国(ブルックヘブン研究所、カリフォルニア大)などからも高分解能TEM像のデータが出てくるものと思われる。現状の装置の分解能は2.5で述べた色収差による点分解能限界の0.12 ~ 0.13 nmまで達しており、0.1 nm以下の分解能を目指すには装置の電氣的、機械的安定性の向上のほかに電子銃下に設置したモノクロメータを使って入射電子線のエネルギー幅を0.2 eV以下にする必要がある。また本文では詳しく触れなかったが、高いレベルでの高分解能TEM観察でこれまで問題視されていたコマ軸収差や3回非点収差の補正の問題はこのRose-Haider型収差補正装置の導入によって自動的に解決されている。^{3), 12)} さらに球面収差の効果とし

て教科書にも必ず触れられている制限視野回折の位置指定誤差についてもこの装置を用いれば完全に解決される。²⁷⁾

残された問題は像のコントラストを広い空間周波数にわたりどのようにつけるかという問題と、フーリエ光学に基礎を置く透過電子顕微鏡の結像理論の弱点の補修であろう。²⁸⁾

謝 辞

本解説で使用したデータの収集に初期において多大な協力をして下さいましたドイツCEOS社のM. Haider, P. Hartel博士に心からお礼申し上げます。また本研究は、東大総合研究機構の幾原雄一教授、(財)ファインセラミックスセンターの平山司主管研究員と日本電子(株)の澤田英敬氏、富田 健氏、成瀬幹夫氏らと共同で行われていることを記すとともに、種々の実験に協力して下さいた名古屋大学工学研究科の山崎 順博士ら関係の方々にもお礼申し上げます。

文 献

- 1) O. Scherzer: *J. Appl. Phys.* **20**, 20 (1949).
- 2) A. V. Crewe *et al.*: *Science* **158**, 1338 (1970).
- 3) M. Haider *et al.*: *J. Electron Microsc.* **47**, 395 (1998).
- 4) O. Krivanek *et al.*: *Ultramicrosc.* **78**, 1 (1999).
- 5) 田中信夫: 日本結晶学会誌 **39**, 393 (1997).
- 6) F. Zernike: *Z. Tech. Phys.* **16**, 454 (1935).
- 7) N. Tanaka *et al.*: *Nanotechnology* **15**, 1779 (2004).
- 8) S. Iijima: *Chemica Scripta* **14**, 117 (1979).
- 9) H. Lichte: *Ultramicrosc.* **38**, 13 (1991).
- 10) K. J. Hanszen: *Adv. Optical & Electron Microscopy* **Vol.4**, 1 (1971).
- 11) M. Lentzen *et al.*: *Ultramicrosc.* **92**, 233 (2002).
- 12) S. Uhlemann and M. Haider: *ibid.* **72**, 109 (1998).
- 13) N. Tanaka *et al.*: *Proc. ICEM-15 (Durban)* **Vol.3**, 37 (2002).
- 14) F. Zemlin *et al.*: *Ultramicrosc.* **3**, 49 (1977).
- 15) N. Tanaka *et al.*: *J. Electron Microsc.* **52**, 69 (2003).
- 16) B. Freitag *et al.*: *Proc. Microsc. & Microanal.*, 978CD (2004).
- 17) M. Mukai *et al.*: *ibid.*, 858CD (2004).
- 18) G. Benner *et al.*: *ibid.*, 108 (2004).
- 19) J. Yamazaki *et al.*: *J. Electron Microsc.* **53**, 129 (2004).
- 20) N. Tanaka *et al.*: *Microsc. & Microanal.* **10**, 139 (2004).
- 21) O. Scherzer: *Z. Physik* **101**, 593 (1936).
- 22) F. Thon: *Z. Naturforsch.* **21a**, 476 (1966).
- 23) C. L. Jia *et al.*: *Science* **299**, 870 (2003).
- 24) N. Tanaka and J. Yamazaki: *Proc. Microscopy & Microanal.*, 982CD (2004).
- 25) H. Lichte *et al.*: *Proc. Microsc. & Microanal.*, 112 (2004).
- 26) J. L. Hutchison *et al.*: *Proc. ICEM-15 (Durban)* **Vol.3**, 33.
- 27) J. Yamasaki and N. Tanaka: *J. Electron Microsc.*, (2005), to be submitted.
- 28) J. Yamasaki and N. Tanaka: *ibid.*, (2005) to be submitted.

プロフィール



田中信夫 Nobuo TANAKA
名古屋大学エコトピア科学研究機構および工学研究科結晶材料工学専攻
Ecotopia Science Institute and Department of Crystalline Materials Science, Nagoya University
〒464-8603 名古屋市中種区不老町
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan
e-mail: a41263a@nucce.cc.nagoya-u.ac.jp
最終学歴: 1978年名古屋大学工学研究科博士課程応用物理学専攻修了
専門分野: ナノ構造科学, 薄膜物理学, 電子顕微鏡学
現在の研究テーマ: 収差補正高分解能電子顕微鏡 (TEM, STEM), 半導体の界面構造, 光触媒のその場観察, ナノ磁性体材料, 生体高分子の極低温三次元観察