1. 電子線結晶構造解析の最先端

実時間焦点位置変調法による位相再構成と分解能向上

大阪大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻 高井義造, 川崎忠寛*, 木村吉秀

*現所属: 名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム学科

大阪電気通信大学電子光学科 生田 孝

Yoshizo TAKAI, Tadahiro KAWASAKI, Yoshihide KIMURA and Takashi IKUTA: Phase Reconstruction and Resolution Improvement by Real-Time Defocus Image Modulation Processing Electron Microscope

A real-time defocus-image modulation processing electron microscope, which utilizes a custom designed, floating type, accelerating voltage generation system to modulate focus quickly and precisely, produced spherical aberration-free phase images with a time resolution of 1/30th second by the combination with a novel real-time image processing CCD video camera. As a result of the real-time phase reconstruction, dynamic behavior of individual atoms was successfully observed with the resolution improvement from the Scherzer limit to the information limit. It was confirmed by theoretical calculations that the spherical aberration-free phase imaging has a high potential for providing direct determination of localized atomic structures.

1. はじめに

電子顕微鏡から球面収差や色収差の影響を取り除いて空間分解能やエネルギー分解能を向上させる研究は、現在の高分解能電子顕微鏡の装置化研究において最も大きなテーマとなっている。電子顕微鏡の発明以来半世紀以上にわたり悩まされ続けてきた球面収差の影響を除去することがようやく可能になり、今後数年で高分解能電子顕微鏡というのは収差補正機構が搭載されているのがごく普通の時代になるのではないかと予想される。

球面収差の補正方法には、大きく分けて多極子補正子などを用いてハード的に補正する方式^{1)~3)}と、画像処理などの方法により後处理的に補正する方法^{4)~7)}がある。前者の方法では、球面収差が実際に補正されているために球面収差による像の回り込みがないなどの様々な特徴がある。しかし位相像(屈折率分布像)を再現するにはわずかに焦点位置をずらせる必要があると同時に、大きな構造情報が伝達されにくい欠点がある。一方、後者の方法では処理によって球面収差補正を実現するため、一般にS/N比の点でハード型補正より劣る傾向があるが、大きな構造から細かい構造に至るまでの位相再構成が実現できる。球面収差補正により達成される分解能は両者の間でほぼ同一レベルにあるが、今後は研究目的により両者を使い分ける、あるいは併用する必要がでてくると考えられる。

われわれは焦点位置を少しずつ連続的に変えて一連の像を撮影し、装置の性能とどの程度細かな構造情報を再生したいかによって決まる加重関数をかけて画像積分す

ることで、球面収差の影響を補正した位相像を再構成する手法(焦点位置変調法)を提案した。^{7),8)} これまでに提案されているほかの画像処理による収差補正手法^{4)~6)}が画像のフーリエ変換を伴うのに対して、この手法では、各撮影画像そのものに重みをかけて足し引きすることにより処理される点がほかにない大きな特徴であり、この特徴を活かすことで実時間処理に発展させることができる。われわれは、テレビレートでの実時間処理を目指して滞在時間方式の焦点位置変調法^{9),10)}を提案し、この方式を組み込んだ新しい電子顕微鏡(実時間焦点位置変調電子顕微鏡)を開発し、^{11),12)} テレビレートで球面収差補正した位相像を連続観察することに成功した。¹³⁾ この新しい電子顕微鏡では、10マイクロ秒ごとに次々に変わっていく加速電圧の下で得られる顕微鏡像を高速に撮影し演算処理することにより、球面収差の影響が補正された原子レベルの位相像を実時間観察できる。この方法では像を撮影することと処理することが一体で行われており、従来の撮影後の処理とは一線を画しており能動型画像処理と呼んでいる。新しい電子顕微鏡では、球面収差の補正効果により分解能が2倍近く向上し、200 kVの汎用電子顕微鏡においても分解能0.14 nmが得られる。また、振幅像と分離された位相像のみの観察を実現して、究極の位相物体である単一原子や分子を高コントラストで観察することも可能となる。実時間観察の特徴を活かせば、個々の原子・分子を直視してその運動を論じる単原子ダイナミズムの研究を展開できると期待される。

ここでは、球面収差補正された位相差電子顕微鏡像が実

時間で得られる原理およびその装置化について概説し、新しい電子顕微鏡を用いて表面原子の動きや単原子鎖の運動を実時間観察した結果ならびに球面収差補正位相像による局所領域の構造決定能力の高さをコンピュータシミュレーションにより議論する。

2. 実時間球面収差補正処理の原理

焦点位置変調法では焦点位置を少しずつ変化させて撮影した一連の画像に対し、装置の性能とどの程度の細かな構造情報を再生したいかで決まる加重関数をかけて画像積分する。その結果得られる加重付け積分画像は球面収差の影響が補正された位相像となる。⁷⁾ われわれはこの処理をテレビレートで実行するために滞在時間方式による加重付け法^{9),10)}を考案した。画像の加重付け積分は、焦点位置を高精度に変調し、各焦点位置での焦点変化スピードを制御しながら1枚の画像を撮影することで実現する。すなわち、図1に示すように、加重値が大きい場合はゆっくりと焦点を変化させ（その焦点位置での滞在時間を長くすることに相当）、加重値が小さい場合はすばやく焦点を変化させるわけである。積分自体は撮像素子での電荷蓄積で行うことになる。ただし、マイナスの加重付けは電荷蓄積では実現できないため、プラスの加重付け画像とマイナスの加重付け画像の2枚を撮影し、両者の減算処理によって実現することを考えた。よって滞在時間方式による実時間処理では、最終的に焦点位置を変調させながら2枚の画像を撮影することになる。プラスとマイナスのそれぞれの加重付け積分画像は、図1に示すように、像のボケが著しくそれ自体では意味をなさないが、両者の差分画像は球面収差補正位相像となるため結晶のエッジ部分を含め鮮明なコントラストを示している。

3. 実時間焦点位置変調電子顕微鏡の開発

滞在時間方式により処理画像をテレビ映像として常時出力する電子顕微鏡システムを完成させるためには、次の2つの技術課題を解決しなければならない。

- 1) 焦点位置を高精度に高速変調する技術開発⁷⁾
- 2) 1/60秒以内に2枚の画像を撮影し、両者の差分像を求めて出力する演算機能を有する撮像システムの開発¹⁴⁾である。

焦点位置を高速変調する技術としては、電子顕微鏡の高圧電源と電子銃までの部分をグランドから切り離し、その接地電位を変調電源でコントロールするいわゆる浮遊型加速電圧制御方式を新しく開発した。加速電圧を変化させると電子のエネルギーが変化し、レンズの磁界の強さが同じであっても電子の軌道の曲がり方が変化し、結果的に焦点位置を変化させることにつながる。この焦点位置変調方式の特徴はレンズ電流変調法と異なり高速の焦点位置変調が可能にある点にある。また、変調電源は真の接地電位上に設置されるため、高電圧に対して絶縁する必要がなく、変調電源を駆動する変調信号や同期信号も通常のケーブルで電送することが可能となる。

1/60秒の短時間に2枚の像を撮影し両者の差分像を演算して常時出力できる撮像システムは現在市販されていない。そこでわれわれはハイビジョン用CCDチップを利用して差分演算機能を有するプロトタイプのCCDカメラを自作した。開発したカメラは、ハイビジョン用CCD撮像素子をFPGA (Field Programmable Gate Array) を用いて駆動する部分、CCD出力をA/D変換する部分、その出力をラインごとに減算あるいは加算しD/A変換器を通して通常のNTSCビデオ信号として出力する部分で構成さ

図1 実時間球面収差補正位相像観察の原理。(Principle of phase image observation with spherical aberration correction in real-time.) (a) 滞在時間型の加重関数, (b) プラス加重付け画像, (c) マイナス加重付け画像, (d) 球面収差補正位相像。

れている。ハイビジョン用 CCD チップは高画素数を有しており、転送路自体を記憶機能のある素子とみなすことができるため、画素数を通常のテレビ画像程度に少なくして電荷転送をコントロールすることで2枚の画像を記録・演算処理することが可能となる。これらの2つの技術を元に実時間焦点位置変調電子顕微鏡を完成させるには、両者のタイミングを合わせて統合的に制御する必要がある。図2は今回開発した実時間焦点位置変調電子顕微鏡の外観図である。電子顕微鏡の本体は電界放出型電子銃を搭載した200 kVの高分解能電子顕微鏡 (HF-2000F) をベースとして開発し、浮遊型加速電源による高速焦点位置変調システムと演算機能を有する CCD カメラと両者を統合的に制御する変調制御部から構成されている。

電圧変調方式により分解能の高い位相像を実時間で再生するための具体的な技術課題としては、変調によって発生する像のズレを最小限に抑えることが最も重要な点であり、精密電圧調整法を提案した。¹⁵⁾ 変調電圧は通常 ± 30 V 以下であるが、分解能 0.1 nm を目指す場合には

この電圧変動に対する像移動は 0.025 nm 程度以下に抑える必要がある。

4. 球面収差補正位相像の観察例

球面収差補正した位相差電子顕微鏡の応用研究としては、表面や界面のように結晶の周期性がとぎれた領域の高分解能観察のほかに、究極の位相物体である単原子や単分子の直視観察などが挙げられる。

図3は金結晶表面の断面観察のオリジナル像と球面収差補正位相像¹⁶⁾である。オリジナル像では焦点位置を広範囲に変化させても球面収差の影響のためにエッジ付近のコントラストがぼやけてしまい正確に原子位置を決定することは困難である。これに対し球面収差補正位相像では干渉縞のしみ出しがなく原子ステップの形状と結晶格子の両方が鮮明に観察され、Au (011) 表面が部分的に 2×1 原子列欠損構造を形成していることが鮮やかに観察できる。注意深く格子点位置を調べると、再構成した位相像において観察される最先端の格子点位置は白い矢印で示

図2 (a) 浮遊型高圧電源の構成概略図と(b) 演算機能を有する CCD カメラ、および(c) 実時間焦点位置変調電子顕微鏡の外観図。(Real-time defocus image modulation processing electron microscope.)

図3 金結晶表面の断面電子顕微鏡像。(Profile TEM images of crystal surface of gold.) (a) オリジナル像 (Scherzer focus, $\Delta f = 56$ nm), (b) 球面収差補正位相像。

図4 金結晶表面のコンピュータシミュレーション像。(Simulated images of crystal surface of gold.) (a) 構造モデル, (b) 強度プロファイル, (c) in-focus 像, (d) Scherzer focus 像, (e) 球面収差補正位相像 (結晶の厚さ: 4 nm, 球面収差係数: 1.2 mm)。

すように 20 pm 程度結晶の内部方向へシフトしているのが観察される。これらの歪みは結晶自体に存在する歪みであると予想される。また黒い矢印で示されるように、コントラストの弱い格子点も観察される。これはこの領域において結晶の厚さが薄くなっているためと考えられる。

図4は電子回折動力学理論を考慮して計算した 2×1 原子列欠損構造の球面収差補正位相像である。結晶の厚みは4 nmとした。図4aは結晶モデル図で波線に沿った強度分布を図4bに示した。焦点位置を広範囲に変化させてもオリジナル像のコントラストからは原子位置を決定するのはきわめて困難であるが、球面収差補正位相像からは最先端の格子点が結晶モデルどおり20 pmほど結晶内部方向へシフトしているのがはっきりと観察できる。図5は 2×1 原子列欠損構造の最先端の格子点の位置が厚みによりどのように変化するかを示したグラフである。球面収差補正位相像の格子点位置(▲印)と球面収差補正位相像に対しわずかに焦点はずれ量を与えて結晶格子像コントラストが最大になる条件(pseudo in-focus条件)で判定した格子点位置(丸印)の両者で比較した。結晶質の場合、真のin-focus条件を実験的に判定することがきわめて困難であるため、後者の条件では位相コントラストが最大値を示す像を球面収差補正位相像であると仮に定めていることになる。これらの計算より、 2×1 原子列欠損構造の最先端原子の位置は、10 nmの厚さまで7 pmの精度で求まることが明らかになった。10 nmの厚さの金結晶では、電子の多重散乱がかなり激しく発生していることは事実である。しかしながら周期的原子配列がとぎれる領域においても球面収差補正位相像の強度最大値が原子の位置を精度よく再現していることは注目すべき重要な事実である。¹⁷⁾ 球面収差補正技術の結晶構造解析への応用が期待される場所である。

図6は実時間焦点位置変調電子顕微鏡で動的に観察した金原子鎖の球面収差位相像¹⁸⁾である。金単結晶薄膜の隣接した上下の2ポイントに電子線を収束させて孔をあけて原子架橋を形成し、観察時の電子線の照射により金原子架橋がさらに細くなる過程を球面収差補正位相像で捉えたシリーズ写真である。電子の照射により中央部の原子鎖が時間の経過とともに細くなり、最終的には1本の鎖になっているのが観察される。原子鎖はわずかな原子数で構成されていると予想されるにもかかわらず、きわめて明瞭なコントラストを示しているのが注目される。位相像で観察しているためである。反対に結晶が厚い場合には電子の多重散乱により位相情報が失われる傾向があるためコントラストが弱くなる傾向にある。切断する直前の金原子鎖を動的に観察することで、一次元状に見えている金原子鎖にはさらに2つの状態が存在することが判明した(図6e, f)。像コントラストは両者の間でほぼ2倍の差がある。また図6eは結晶の投影原子間距離(0.25 nm)を示している

日本結晶学会誌 第47巻 第1号 (2005)

図5 球面収差補正位相像から求められる原子位置。(Determination of atom position based on spherical aberration corrected phase image.) (a) 2×1 原子列欠損構造のモデル、(b) (c) 厚さが変化したときの最先端原子に対応する格子点の縦方向と横方向への移動量。

図6 金原子鎖形成の動的観察。(Dynamic observation of atom-sized gold wire formation.)

が、図6fの格子点間距離は最近接原子間距離(0.29 nm)に近くなっている。われわれは像強度分布や格子点間距離、そして何よりも動的な観察を通じて、図6fで捉えた状態が単一原子鎖であろうと推定している。単原子鎖の透過電

子顕微鏡による観察はほかにも2~3例報告されている。¹⁹⁾ 球面収差の影響が残存している場合は、干渉縞のしみだしや輪郭のボケが発生しているので、原子レベルでの構造決定には十分注意しなければならない。新しい電子顕微鏡では球面収差の影響を除去した位相像を観察することができ、表面や界面領域における詳細な原子構造の解析に役立つものと期待している。図7は単原子鎖の球面収差補正位相像をコントラスト計算した結果である。図7a, b, cと進むごとに厚み方向の原子数が増えている。コントラストは原子数の増加とともに増えているのがわかる。ただし、電子の多重散乱効果が寄与しているため、3原子層という薄い厚みでもコントラストと原子数の間に厳密な比例関係はないことがわかった。

図8aは、酸化チタンに担持された金超微粒子の球面収差補正位相像²⁰⁾である。金は化学的にきわめて安定な金属であるが、2 nmの超微粒子状になり金属酸化物などに担持されると特異な触媒活性を発現する。²¹⁾ 金属酸化物と金超微粒子の界面構造や金超微粒子の表面構造が触媒反応とかかわりがあるとされているが、どの部位が直接的に触媒反応に関与しているかは決定されていない。球面収差補正位相像による観察から、超微粒子は、①通常単結晶であ

ること、② $\{100\}$ 面や $\{111\}$ 面で構成されるCubo-Octahedron構造をしていること、③結晶面の稜の部分には原子列欠損が頻繁に見受けられること、④ $\{100\}$ 面は、1ユニット単位で 5×1 構造に再構成している場合があること、⑤原子列欠損や再構成構造の形成に伴う歪みが数原子層に及んでいること、⑥結晶界面部は化学的に強く結合し大きな格子歪みが観察されること、⑦金超微粒子と金属酸化物の接合部を取り巻く領域に非晶質構造が見受けられること、などが観察されている。図8bは再構成 (100) 表面の拡大像である。再構成表面形成に付随する歪みは結晶表面から第3層目まで存在していることがはっきりと認められる。今後①~⑦のどの局所構造が触媒活性と密接に関係しているかを実験的に示すために、触媒反応環境下での球面収差補正位相像観察を実施する必要がある。

5. むすび

実時間で球面収差を補正した位相像の観察が可能な滞在時間方式による焦点位置変調法の原理とこの手法を組み込んだ実時間焦点位置変調電子顕微鏡の装置化について概説した。本研究で開発した電子顕微鏡により、以下のような結論が得られた。

- (1) 空間分解能が0.27 nmから0.14 nmに向上し、1/30秒の時間分解能で球面収差補正位相像の観察が可能となった。
- (2) 観察された球面収差補正位相像は、振幅像の混入がないためオリジナル像より正確に原子構造情報を表していることがわかった。
- (3) 実時間で観察された単原子鎖の運動はこれまでにない鮮明さで個々の原子の動きを捉えることが可能であることが実証できた。

本研究で開発した電子顕微鏡は、位相像と振幅像が混在し、かつ球面収差による偽解像の解釈に膨大な時間を費やしてきたこれまでの高分解能電子顕微鏡法が抱えている問題を解決する新しい世代の電子顕微鏡であり、今後球面収差補正電子顕微鏡を用いた表面・界面の構造解析は非常に重要な研究テーマとなるであろう。STMやAFMでは表面の構造しか測定できないが、球面収差補正電子顕微鏡による断面観察は表面と界面の両方に適用でき、また最表面だけでなく結晶内部の原子の歪みも読み取ることができる点で優れていると言える。

謝 辞

本研究は日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業の援助を受けて行われたものである。浮遊型電源の開発に対しては(株)日立製作所、演算機能を有するCCDカメラの開発に対しては(株)新日本電工、制御システムの開発に対しては(株)CEDシステムの技術者の方々に多大のご協力をいただきました。ここに深甚の謝意を表します。

図7 金原子鎖のコンピュータシミュレーション像。(Simulated images of atom-sized gold wires.) (a) 1原子, (b) 2原子, (c) 3原子の厚さの球面収差補正位相像。

図8 金触媒粒子の球面収差補正位相像と (100) 再構成表面。(Spherical aberration-free phase image of a catalytic gold nano-particle.)

文 献

- 1) H. Rose: *Optik* **85**, 19 (1990).
- 2) M. Haider, G. Braunschhausen and E. Schwan: *Optik* **99**, 167 (1995).
- 3) F. Hosokawa, T. Tomita, M. Naruse, T. Honda, P. Hartel and M. Haider: *J. Electron Microsc.* **52** (1), 3 (2003).
- 4) P. Schiske: In: Image Processing and Computer-Aided Design in Electron Optics. Hawkes PW (ed). Academic Press, London. p.82 (1973).
- 5) W. O. Saxton: In: Advances in Electronics and Electron Physics. Marton L (ed). Academic Press, New York. p.289 (1978).
- 6) P. W. Hawkes: In: Computer Processing of Electron Microscope Images. Hawkes PW (ed). Springer, Berlin. p.1 (1980).
- 7) T. Ikuta: *J. Electron Microsc.* **38**, 415 (1989).
- 8) Y. Taniguchi, Y. Takai, T. Ikuta and R. Shimizu: *J. Electron Microsc.* **41**, 21 (1992).
- 9) T. Ando, Y. Taniguchi, Y. Takai, Y. Kimura, R. Shimizu and T. Ikuta: *Ultramicroscopy* **54**, 261 (1994).
- 10) T. Ando, Y. Taniguchi, Y. Takai, Y. Kimura, R. Shimizu and T. Ikuta: *J. Electron Microsc.* **43**, 10 (1994).
- 11) Y. Kimura, Y. Takai, T. Kawasaki, R. Shimizu, T. Ikuta, S. Isakozawa, Y. Sato and M. Ichihashi: *J. Electron Microsc.* **48**, 873 (1999).
- 12) Y. Takai, Y. Kimura, T. Ikuta, R. Shimizu, S. Isakozawa, Y. Sato and M. Ichihashi: *J. Electron Microsc.* **48**, 879 (1999).
- 13) K. Nishikata, T. Kawasaki, Y. Kimura, Y. Takai and R. Shimizu: *J. Electron Microsc.* **50** (3), 271 (2001).
- 14) K. Nishikata, Y. Kimura, Y. Takai, R. Shimizu, T. Ikuta, S. Fujimoto, S. Yumen and Y. Hashimoto: *Optik* **112** (3), 97 (2001).
- 15) H. Utsuro, Y. Takai, T. Ikuta and R. Shimizu: *J. Electron Microsc.* **48** (6), 905 (1999).
- 16) T. Kawasaki, Y. Takai, T. Ikuta and R. Shimizu: *Ultramicroscopy* **90**, 47 (2001).
- 17) T. Kawasaki, M. Taya and Y. Takai: *J. Electron Microsc.* **52** (4), 375 (2003).
- 18) Y. Takai, T. Kawasaki, Y. Kimura, T. Ikuta and R. Shimizu: *Phys. Rev. Lett.* **87** (10), 106105 (2001).
- 19) H. Ohnishi, Y. Kondo and K. Takayanagi: *Nature* (London) **395**, 780 (1998).
- 20) T. Kawasaki, Y. Takai and R. Shimizu: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3509 (2001).
- 21) M. Haruta, A. Ueda, S. Tsubota and R. M. Torres Sanchez: *Catal. Today* **29**, 443 (1996).

プロフィール

高井義造 Yoshizo TAKAI
 大阪大学大学院工学研究科 物質・生命工学専攻
 Department of Material and Life Science, Graduate
 School of Engineering, Osaka University
 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1
 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan
 TEL. 06-6879-7842, FAX. 06-6879-7843
 e-mail: takai@mls.eng.osaka-u.ac.jp
 最終学歴：大阪大学大学院工学研究科応用物理学
 専攻博士課程修了（工学博士）
 専門分野：応用物理学、高分解能電子顕微鏡
 現在の研究テーマ：焦点位置変調高分解能電子顕
 微鏡技術の開発

木村吉秀 Yoshihide KIMURA
 大阪大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻
 Department of Material and Life Science, Graduate
 School of Engineering, Osaka University
 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1
 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan
 TEL. 06-6879-7841, FAX. 06-6879-7843
 e-mail: kimura@mls.eng.osaka-u.ac.jp
 最終学歴：大阪大学大学院工学研究科応用物理学
 専攻博士課程単位取得退学（工学博士）
 専門分野：応用物理学、電子顕微鏡、エレクトロ
 ニクス
 現在の研究テーマ：コインシデンス電子顕微鏡の
 開発

生田 孝 Takashi IKUTA
 大阪電気通信大学工学部光システム工学科
 Department of Lightwave Sciences, Faculty of
 Engineering, Osaka Electro-Communication University
 〒572-8530 大阪府寝屋川市初町18-8
 18-8 Hatsucyo, Neyagawa, Osaka 572-8530, Japan
 TEL. 072-824-1131, FAX. 072-824-0014
 e-mail: ikuta@isc.osakac.ac.jp
 最終学歴：大阪大学大学院工学研究科応用物理学
 専攻博士課程修了（工学博士）
 専門分野：応用物理学、画像処理工学
 現在の研究テーマ：能動型画像処理法の開発

川崎忠寛 Tadahiro KAWASAKI
 名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム
 学科
 Department of Electrical Engineering and Computer
 Science, Graduate School of Engineering, Nagoya
 University
 〒464-8603 名古屋市千種区不老町1
 1 Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan
 TEL. 052-789-3154, FAX. 052-789-3155
 e-mail: kawasaki@nuee.nagoya-u.ac.jp
 最終学歴：大阪大学大学院工学研究科応用物理学
 専攻博士課程修了（工学博士）
 専門分野：電子顕微鏡
 現在の研究テーマ：環境セルを用いた電子顕微鏡
 その場観察