球面収差補正 TEM を中心とする技術

Eric VAN CAPPELLEN¹ · Alex BRIGHT² · Joerg R. JINSCHKE³ · 伊野家浩司² · Bert FREITAG³

¹FEI Company USA, 5350 NE Dawson Creek Drive, Hillsboro, Oregon, USA

²日本エフイー・アイ株式会社 ☎ 108-0075 東京都港区港南 2-13-34 NSS-II ビル

³FEI Company Netherlands, Achtseweg Noord 5, 5651 GG Eindhoven, The Netherlands

(2013 年 1 月 10 日受付 ; 2013 年 2 月 12 日掲載決定)

Spherical Aberration Correction in TEM

Eric VAN CAPPELLEN¹, Alex BRIGHT², Joerg R. JINSCHKE³, Koji INOKE² and Bert FREITAG³

¹FEI Company USA, 5350 NE Dawson Creek Drive, Hillsboro, Oregon, USA

²FEI Company Japan, NSS-II Bldg. 2-13-34 Kohnan, Minato-ku, Tokyo 108-0075

³FEI Company Netherlands, Achtseweg Noord 5, 5651 GG Eindhoven, The Netherlands

(Received January 10, 2013 ; Accepted February 12, 2013)

Although developed to improve spatial resolution, a TEM spherical aberration corrector or ‘image corrector’ has the added benefit of eliminating the artifact of delocalization in HR-TEM imaging. This greatly increases the power of HRTEM imaging and is especially important for clear imaging of surfaces and interfaces. When such a corrector is combined with a source monochromator, ultra high resolution at low accelerating voltages also becomes feasible. These technologies can also be added to an environmental TEM (ETEM) to achieve unprecedented resolution on TEM samples in gaseous environments. Some recent results illustrating the power of image corrected TEM and how it is being used at the cutting edge of materials science are presented.

KEYWORDS : aberration corrector, environmental TEM, ETEM, monochromator, HR-TEM

1. は じ め に

電子顕微鏡における球面収差 (C_s) は 1930 年代 Scherzer によって初めて提唱され¹⁻³⁾, 光学において同一名で定義される収差と同一である。この収差によってレンズ端を通過する光路がレンズの光軸中心を通過する光路と比較してより近くに焦点を結び、結果として完全に像の焦点を結ぶことが不可能となる (Fig. 1)。走査透過型電子顕微鏡 (STEM) では小さな電子線のプローブが試料上を走査することで像が得られるが、試料よりも光源側の対物レンズの球面収差が存在すると空間分解能を決定する電子プローブ径が最小錯乱円になってしまう。STEM の球面収差補正器はより大きなコンデンサ絞りの使用を可能とすることから、より大きな収束角とプローブ電流が実現される。結果としてさらなる電子プロ

ーブの縮小と分解能向上が可能となる。

一方透過型電子顕微鏡 (TEM) では球面収差の影響 (試料よりも結像系側の対物レンズ球面収差) はより複雑ではあるが、STEM と同様に像質は劇的に改善する。

Fig. 1. Graphical depiction of the effect of lens spherical aberration.

収差補正器を備えない高分解能 TEM (HR-TEM) では、試料の下面側の球面収差によって、いわゆる正焦点（あるいはガウシアンフォーカス）は後述するように実際には意味を持たない。また周期的な格子面は強めあう干渉によって特定の方向へと電子線を散乱させる。この現象はブラッグ反射として知られており、その散乱角度は格子面間隔に逆比例する。結果として異なる格子面は回折波を異なる角度へと回折し、球面収差によって異なる面に焦点を結ぶことになる。一般的に、電子顕微鏡によって伝達される空間周波数の範囲の効率は、コントラスト伝達関数 (Contrast Transfer Function: CTF) によって記述される。Fig. 2 (a) にガウシアンフォーカス条件での一般的な CTF を示す。このグラフは格子面間隔の逆数である g ベクトルを表記できるフーリエ空間における像の空間周波数に対する相対像強度を示している。CTF 中の強い振動はある周波数範囲における情報は伝達される一方で、それ以外では伝達されないことを示している。言い換えれば HR-TEM 像は原子構造を正しく反映していないことを意味している。この状況は、対物レンズを不足焦点（アンダーフォーカス）にすることで、CTF 上に平坦な周波数範囲が作り出されるため、ある程度緩和することはできる (Fig. 2 (b))。この平坦な周波数範囲ではほぼ同一の効率で結像されることから、単結晶材料を晶帯軸入射で観察する場合での必要条件となる。しかしながら、試料端や界面のような不規則構造は様々な空間周波数の情報を含んでいるため、対物レンズは様々な周波数の情報に対して同時に焦点を結ぶことができず“非局在化”や像のぼけを生じることとなる。球面収差を低減することで CTF 上の振動を取り除くことができ、Fig. 2 (c) に示すようにより広い周波数範囲に

わたって均一な情報の伝達が実現される。この図では球面収差係数 $C_s = 0$ 、デフォーカスを -3 nm で計算を行っている。弱位相物体（非常に薄く加工された TEM 試料）に対しては、球面収差 C_s が 0、およびデフォーカスが 0 では像コントラストがまったく生じないために僅かなデフォーカスを与えている。

2. 球面収差補正器を用いた TEM 像観察

電子光学系において球面収差を補正することは簡単ではない。光学系においては、拡大凸レンズの後に凹レンズを組み合わせたことが有効である。これは一つ目のレンズの正の球面収差を二つ目のレンズの負の球面収差で補正することができるためである。残念ながら電子光学系においてはレンズは常に正の球面収差係数を有しており、これを打ち消すためにはより複雑な多極子レンズが必要となる。基本的な収差補正器の設計⁴⁾は、各々がマイナスの球面収差を生成する二つの六極子レンズと球面収差のない像面を再形成する複雑な伝達光学系から構成されている。このような収差補正器には安定な電気系と安定な電源が必要となるため、初期のプロトタイプがテストされた 1990 年代後半まで実現することができなかった。初めての実用的な収差補正器は Haider⁵⁾らによって報告され、FEI はこの CEOS 製 TEMCs コレクタ (TEM イメージコレクタ) を備えた電子顕微鏡を開発した。この装置は独ユーリッヒに 1997 年に設置が行われ、後に球面収差が補正可能であること、像の非局在化を除去できることなどを示した。

情報の減衰曲線 (Fig. 2 参照) の主要要因は電子光源のエネルギー分散、対物レンズの色収差、対物レンズ電流や加速電圧の安定性、そして試料へ照射する電子ビームの平行性である。しかしながら球面収差を低減することでこの減衰曲線も改善される (Fig. 2 (b) および Fig. 2 (c) 参照)。TEM 像上で情報が得られなくなる周波数における減衰曲線上の点（通常、10% の情報伝達箇所）を顕微鏡の情報限界と呼ぶ。球面収差補正された顕微鏡の場合には、この情報限界が TEM の分解能として取り扱われる。

非局在化をなくすことの重要性を Fig. 3 に示す。アルミナの結晶粒界の TEM 像における収差補正の効果を示す。顕微鏡の球面収差によって生成される、一見界面層のような強いコントラストが観察されており、粒界の真の構造と性状を判断することを不可能にしている。Fig. 4 に金薄膜試料の試料端における収差補正の効果を示す。収差補正によって結晶端面における原子配列をより正しく観察可能となる。球面収差補正器の開発における最も大きな動機は空間分解能の向上にあることは間違い

Fig. 2. Calculated contrast transfer functions for a 300 kV TEM. Curves show the normalized image intensity as a function of image spatial frequency. The damping envelope (also shown) is the information transfer limit due to temporal and spatial coherence. For (a) and (b) $C_s = 1.2 \text{ mm}$, for (c) $C_s = 0 \text{ mm}$. The defocus values are (a) 0 nm, (b) -132 nm , (c) -3 nm .

Fig. 3. Grain boundaries in polycrystalline alumina (Y_2O_3 stabilized). In the uncorrected image (left) the thickness of the grain boundaries is significantly over-estimated compared to the corrected image (right). Image : B. Freitag ; Sample : University of Liverpool, UK.

Fig. 4. Elimination of delocalization by aberration correction in Au thin film. In the corrected image (a), the surface structure is precisely defined by single TEM image. In the uncorrected image (b), atomic structure is smeared out to the vacuum.

ないが、非局在化 (delocalization) による TEM 像のぼけを除去することは TEM イメージコレクタの最大の恩恵ともいえる。Fig. 5 に加速電圧 300 kV における球面収差補正 TEM 観察の効果の二つの例を示す。Fig. 5 a)⁶⁾ では [110] 入射での金結晶の観察例を示している。スルーフォーカス像を用い、マルチスライス法による像シミュレーションと比較することで、著者らは金の 1 原子層と 2 原子層の識別を行った。図中矢印 (i) で示した箇所は 1 原子層であり、矢印 (ii) で示した箇所は 2 原子層となっている。ここで示している 1 枚の TEM 像は 5.7 nm アンダーフォーカスの条件で取得している。このような像は表面における原子の時系列による変化の観察を可能とし、またその解釈も容易となる。Fig. 5 b)⁷⁾ には FEI 社製 TitanG2 60-300 による 300 kV の TEM 像で、Pt の単原子とナノクラスターが観察されている。像コントラストを増すため 3 nm のアンダーフォーカスが適用されており、試料は $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$ の厚さ 1 nm の非晶質支持膜に分散されている。像コントラストは小さな原子量の材料ほど減少するため、著者らは原子番号 78 の Pt

Fig. 5. a) Gold [110] TEM image with -5.7 nm defocus showing a single atom (i) and a row of 2-atom columns (ii)⁶⁾, b) Platinum single atom (arrow) and nanoclusters on a thin amorphous $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$ membrane, taken at 300 kV with -3 nm defocus⁷⁾.

と同様に、モリブデン (原子番号 42) やチタン (同 22) などの単原子の観察も行っている。300 kV の電子線を用い、さらに非常に薄い支持膜と TEM イメージコレクタをもちいることによって、支持膜のコントラストを低減し単原子をより明瞭に観察することが可能となった。

銀粒子は化学反応における触媒として広く用いられている。最表面、および表面直下の酸素原子が様々な酸化反応における Ag 触媒の活性サイトとなっており、Ag 粒子の表面における酸素原子の振る舞いが系の機能をある程度左右している。Fig. 6 に 200 kV で観察を行った銀粒子触媒の表面の TEM 像を示している (TEM イメージコレクタを備えた Tecnai F20 にて取得)。もし酸素が表面直下にあれば Ag の格子面間隔が増加し、その変化

Fig. 6. TEM image at 200 kV of steps on a silver catalyst surface with adsorbed oxygen atoms at edge and corner sites, and (inset) diagram of main oxygen atom adsorption sites based on image measurement and DFT calculations.⁸⁾

を像から測定することができる。密度汎関数理論計算と観察結果とを比較することで著者ら⁸⁾は挿入模式図に示すように、表面の原子ステップに存在する酸素原子の位置を決定した。

3. TEM イメージコレクタと光源モノクロメータ

モノクロメータは、高エネルギー分解能のエネルギー損失分光法 (HR-EELS) を目的に当初開発された⁹⁾。モノクロメータはショットキー FEG が本来有するエネルギー分布に応じて電子を分散させ、その一部を分散面に備えられたスリットによって選択することで加速電圧 300 kV で 0.7 eV から 0.2 eV へと、さらに低加速電圧ではより効果的に電子のエネルギー分散を改善するものである。このエネルギー分散の低減による TEM 情報伝達への効果は、高加速電圧 (200~300 kV) では僅かであるものの、低加速電圧 (80 kV が広く用いられる) では光源のエネルギー分解能が CTF の減衰極性の主な要因であるため効果が大きい。一般的には 80 kV での情報限界は 0.7 eV のエネルギー分解能では 0.2 nm であるが、モノクロメータを用いることでエネルギー分解能は 0.2 eV へと改善され、その情報限界は 0.1 nm に達する (ポールピースギャップが 5.4 mm の分析用対物レンズを備える FEI 社製 TitanG2 60-300 の場合)。近年は低加速電圧 HR-TEM が普及し、グラフェンやカーボンナノチューブといった炭素材料を含む主に比較的小さな原子番号の材料に対するノックオンダメージを低減、もしくは抑制するために用いられている。重要なことは情報伝達は像のシグナル、ノイズ比 (S/N 比) によって制限されることである。もしエネルギー分解能 ΔE の改善がビーム電流の大幅な犠牲を伴うものであれば、像分解能の改善も期待することができなくなる。Tiemeijer らによるモノクロメータの設計では、エネルギー分散面がそのま

Fig. 7. Image of single- and double-layer graphene taken at 80 kV on Titan 60-300 with monochromator (0.2 eV energy resolution). White dots represent carbon atoms, with separation 0.14 nm. The image is an exit wave phase reconstruction from a through-focal series.¹⁰⁾

ま試料面上へと投影され、HR-TEM 観察時にはスリットが不要となっている。そのためいわゆる“レインボー照射”モードでは、視野範囲にわたるエネルギー変化は僅か (30~50 meV) に抑えられており、その際のフォーカス変化は十分小さくすべての電子が像形成に寄与することができる。HR-TEM 観察においてモノクロメータを使用してもビーム電流が大きく減少しないことは、80 kV で 0.1 nm の分解能を達成する上で必須であることを示している。80 kV での観察におけるモノクロメータの威力はグラフェンの観察 (Fig. 7) で示されている¹⁰⁾。グラフェンは電子線照射に非常に敏感であり、試料への観察ダメージを低減し像の S/N 比を改善するために 80 kV での観察が必須である。観察には 0.2 eV のエネルギー分解能が得られるモノクロメータと X-FEG 電子銃を備えた TitanG2 60-300 を使用し対物レンズの球面収差は $-15 \mu\text{m}$ に設定した。Fig. 7 には出射波位相像を示しており、これは HR-TEM 像のスルーフォーカス像を取得し像取得後に残留収差とその補正を行う TrueImage ソフトウェア (FEI 社製) による処理を行うことで得られた。この像ではグラフェンの単原子 (C-C 結合間隔 1.42 Å) が明瞭に観察され、グラフェンの単層、および二層の領域が識別できている。このような解析はフォーカスとともにコントラストが変動することから 1 枚の TEM 像では一般的には不可能である。

Fig. 8. In situ TEM images (lower image is taken 7 s later) showing lateral monolayer growth of Cu_2O on a Cu metal surface at 350°C in 0.67 Pa ($5 \times 10^{-3}\text{ Torr}$) of oxygen gas.^{11, 12)}

4. 環境制御 TEM と TEM イメージコレクタ

表面科学における C_s 補正 HR-TEM 装置の成長分野は ETEM (Environmental TEM; 環境制御 TEM) であり、現在では表面の格子像が 2000 Pa までのガス圧下においても観察可能である。たとえば、**Fig. 8**^{11, 12)} に示すように $T = 350^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.67\text{ Pa}$ ($5 \times 10^{-3}\text{ Torr}$) 条件下での Cu (110) の金属表面での Cu_2O の単層の成長が観察されている。Cu 吸着原子がステップ状のエッジから Cu 金属表面を拡散する酸化層の成長過程を直接観察することができる。収差補正が行われていない顕微鏡では非局在化によって表面観察は非常に困難なものとなる。

TEM イメージコレクタを備えた装置は金属ナノ粒子触媒の観察において大きなメリットを発揮する。これらの粒子はガス雰囲気下と高真空中では異なった振る舞いをするため、ETEM のガス雰囲気下での観察が最適である。高真空中と $1\% \text{ CO/Air}$ 雰囲気 (45 Pa) で CeO_2 に担持された Au ナノ粒子の高分解能 TEM 観察を **Fig. 9** に示す¹³⁾。粒子は Au $\langle 110 \rangle$ 晶帯軸で観察を行っており、僅かにアンダーフォーカスを与えている。各 Au の原子コラムは黒い点として示されている。粒子表面における CO ガスの影響を検討するために、試料室への CO の導入後の $\{100\}$ 表面の格子面間隔の変化をこれらの像から測定した。格子面間隔は CO ガスの存在によって 0.20 nm から 0.25 nm へと増加していることがわかり、隣接する Au 原子コラム間の平均距離も変化した。この格子面間隔の変化は Au 表面での CO 吸着を強く示唆している (同参考文献内にて 80 kV での観察で確認)。このような再構成は $\{111\}$ ファセットでは観察されておらず、恐らくそれはより低い表面エネルギーに起因する

Fig. 9. 300 kV TEM images of a gold nanoparticle on a CeO_2 support, taken A) in vacuum and B) in a $1\% \text{ CO/air}$ mixture at 45 Pa using ETEM. Regions I and II were used for the lattice spacing measurements.¹³⁾

ものと思われる。これは $\{100\}$ ファセットがより高い触媒活性を有していることを示唆している (FEI 社製 TitanETEM, 加速電圧 300 kV , TEM イメージコレクタ付きにて取得)。

5. ま と め

結像系側の対物レンズの球面収差補正器, TEM イメージコレクタは材料科学分野において強力なツールであり、広く用いられていることを示した。視力矯正眼鏡とは異なり, TEM イメージコレクタは像のぼけを除き像質そのものを向上させる。TEM イメージコレクタの恩恵には、像分解能の向上 (FEI 社製 Titan シリーズ TEM では、 300 kV で 50 pm , 80 kV で 70 pm の情報限界を達成している) と球面収差によって発生する非局在化の影響のない直接解釈可能な TEM 像を取得できることが挙

げられる。後者は多くの場合材料の特性や挙動を決定する上で中心的な役割を果たす表面や界面の観察において非常に重要である。また低加速電圧での TEM 像観察のように情報限界が光源のエネルギー分解能によって左右される場合には、電子銃のモノクロメータを用いることでエネルギー分散を 0.2 eV 以下へと低減することが可能となり、80 kV で 0.1 nm の像分解能が実現できる。これは電子線の照射に敏感な材料の格子像観察において有利である。また TEM 像観察はその場観察において試料構造の変化を動的に観察するのに適しており、試料室をガス雰囲気にし動的な HR-TEM 観察を行うことが可能な ETEM は、触媒反応や化学反応の研究を行う上での強力なツールとなる。

文 献

- 1) O. Scherzer : Zeitschrift für Physik **80**, 193 (1936).
- 2) O. Scherzer : Zeitschrift für Physik **114**, 427 (1939).
- 3) O. Scherzer : Zeitschrift für Physik **118**, 461 (1941).
- 4) H. Rose : Optik **33**, 1 (1971).
- 5) M. Haider, S. Uhlmann, H. Rose, B. Kabius and K. Urban : Nature **392**, 768 (1998).
- 6) C. Kisielowski, B. Freitag, M. Bischoff, H. van Lin, S. Lazar, G. Knippels, P. Tiemeijer, M. van der Stam, S. von Harrach, M. Stekelenburg, M. Haider, S. Uhlemann, H. Müller, P. Hartel, B. Kabius, D. Miller, I. Petrov, E.A. Olson, T. Donchev, E.A. Kenik, A.R. Lupini, J. Bentley, S.J. Pennycook, I.M. Anderson, A.M. Minor, A.K. Schmid, T. Duden, V. Radmilovic, Q.M. Ramasse, M. Watanabe, R. Erni, E.A. Stach, P. Denes and U. Dahmen : Microsc. Microanal. **14**, 469 (2008).
- 7) B. Gamm, H. Blank, R. Popescu, R. Schneider, A. Beyer, A. Götzhäuser and D. Gerthsen : Microsc. Microanal. **18**, 212 (2012).
- 8) D.S. Su, T. Jacob, T.W. Hansen, D. Wang, R. Schlögl, B. Freitag and S. Kujawa : Angew. Chem., Int. Ed. **47**, 5005 (2008).
- 9) P.C. Tiemeijer : Ultramicroscopy **78**, 53 (1999).
- 10) J.R. Jinschek, E. Yucelen, H.A. Calderon and B. Freitag : Carbon **49**, 556 (2011).
- 11) L. Luo, L. Li, J. Ciston, E.A. Stach, J.C. Yang and G. Zhou : Microsc. Microanal. **18** (Suppl 2), 1122 (2012).
- 12) G. Zhou, L. Luo, L. Li, J. Ciston, E.A. Stach and J.C. Yang : Physical Review Letters **109**, 235502 (2012).
- 13) H. Yoshida, Y. Kuwauchi, J.R. Jinschek, K. Sun, S. Tanaka, M. Kohyama, S. Shimada, M. Haruta and S. Takeda : Science **335**, 317 (2012).