球面収差補正高分解能電子顕微鏡のナノ材料観察への応用

田中 信夫*1・山崎 順*1・斎藤 晃*1

Application of Spherical-aberration Corrected Electron Microscopy to Nano-materials

Nobuo TANAKA, Jun YAMASAKI and Koh SAITOH

Ecotopia Science Institute, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603, Japan

(Received November 5, 2007, Accepted February 9, 2008)

Recent development of spherical aberration correction in high-resolution transmission electron microscopy (C_s -corrected HRTEM) is reviewed by focusing on its application to nano-materials. Basis of the HRTEM imaging and new scientific advantage of C_s -corrected TEM are summarized, and recent applications of the method to high resolution imaging and selected area electron diffraction of nano-materials and interfaces are described as well as explaining its characteristic and the future prospects.

1. はじめに

単原子観察の可能性を論じた1949年のシェルツァーの論文以来、透過型電子顕微鏡 (TEM) による原子レベルの試料の観察については人類のあくなき努力が続けられてきたが¹⁻³⁾, 汎用の200 kV-TEMの点分解能はここ20年ほどの間0.2 nm程度にとどまっており, 本当の意味での原子直視観察には今一步の感があった. これに対し, 近年, 対物レンズの球面収差を多極子レンズで相殺する技術が実用化され^{4,5)}, 点分解能が0.1 nm以下に達する大幅な改善がもたらされた. 補正装置の詳細は本特集の他稿を参照頂きたいが, 装置の機械的・電気的安定性及びポールピース設計技術の向上に頼る従来の流れとは一線を画する技術革新である. 球面収差補正 (C_s -補正) がもたらすものは単に分解能の向上だけでなく, TEMの永年の課題である表面・界面の原子レベル観察にも有用な改善が与えられた. 回折法などで得られる平均構造とは異なる局所構造の観察は電子顕微鏡の存在意義とも言うべきものであるが, これまでの「像の非局在化」の難点が克服され, 新たな可能性の扉を開けるものである⁶⁾.

我々のグループでは90年代後半からこの技術に注目し, メーカーとの共同で, それを組み込んだTEM装置の開発と安定化を模索し実用化を達成した⁷⁾. 本稿では, 応用に当たって認識しておくべきTEMにおける球面収差補正の利点を整理し, 実際に材料研究に適用した例を我々のデータを使って紹介する⁸⁻¹⁴⁾. なお本稿に提示する我々の C_s -補正像は, 全てCEOS社製球面収差補正装置を取り付けた電界放射電子銃付き200 kV-TEM (JEM-2100F) で撮影されたものである (Fig. 1).

2. 球面収差補正 TEM の特徴とその応用例

2.1 分解能の向上

弱い位相物体と見なせる極薄試料の高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) の干涉性像のコントラストは, 透過する電子波に位相シフトを付与する対物レンズの伝達関数 $\exp -i\chi(u)$

Fig. 1 Photo of a 200 kV C_s -corrected TEM equipped with a silver-colored aberration corrector.

の虚数部に依存することはよく知られている. すなわち u を結像したい間隔の逆数である空間周波数として, 次の(1)式の位相コントラスト伝達関数 (PCTF) $\sin \chi$ で決まる⁶⁾.

$$\begin{aligned} PCTF(u) &= \text{Im}\{\exp -i\chi(u)\} = -\sin \chi(u) \\ \chi(u) &= 0.5\pi C_s \lambda^3 u^4 - \pi \Delta f \lambda u^2 \\ (\Delta f > 0; \text{underfocus}) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで C_s は対物レンズの球面収差係数, λ は電子の波長, Δf はディフォーカス量である. 実際の分解能は線形結像理論の範囲内では, この $\sin \chi$ に加速電圧の揺らぎや入射電子線の開き角の影響を取り入れるための u についての次の二つの減衰関数をかけたもので表される⁶⁾.

*1 名古屋大学エコトピア科学研究所 (〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

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

$$\text{但し } \Delta = C_c \sqrt{(\Delta E/E)^2 + (\Delta E_0/E)^2 + (2\Delta I/I)^2}$$

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

ここで C_c は対物レンズの色収差係数, Δ はディフォーカス量のゆらぎ, β は入射電子の収束角を表す. また ΔE は加速電圧のゆらぎ, ΔE_0 は電子銃から放出される電子のエネルギー巾や試料中でのエネルギー損失量, ΔI は対物レンズの電流のゆらぎである.

Fig. 2(a) は今回の装置に対応する $C_s = -30 \mu\text{m}$ のときのシェルツァーフォーカス $\Delta f_s \sim 10 \text{ nm}$ (アンダーフォーカス) の場合の $\sin \chi$ 関数の様子を示している. $\sin \chi$ は 0.2 nm から 0.1 nm まではほぼ 1 の値をとり, 単原子クラスターなどの試料の像に白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 PCTF が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す (**Fig. 2(b)**). 今回のものではそのようなことは起こらず, 上記(2)式の色収差による限界まで, 単純に減衰する「結像の窓」があいている. 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」の中に余裕をもって入っている (**Fig. 2(a)**).

Fig. 2 Phase contrast transfer function (PCTF) (a) the present; $C_s = -30 \mu\text{m}$, $\Delta = 2 \text{ nm}$, $\Delta f = 10 \text{ nm}$. (b) that of ordinary TEM.

Fig. 3 C_s -corrected high-resolution TEM image of a SiO_2/Si interface. ($C_s = 10 \mu\text{m}$, $E = 200 \text{ kV}$)

Fig. 3 はそのような条件で撮影された, 700°C でのドライエッチングで作製された $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 界面の高分解能像である⁸⁾. 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い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り, 回折波の位相が上記の弱い位相物体の条件である $\pi/2$ から少しズレているためである.

すでに説明したように, 透過電子顕微鏡の分解能は上記の干渉性コントラスト伝達関数 $\sin \chi$ 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ので影響は大きくない. 分解能をさらに上げるには(2)式の ΔE や ΔE_0 を小さくする必要がある^{*2}. 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 は電子銃の出口にモノクロメーターを置くことによって改善される. 実用間近の TEM 用モノクロメーターとしては, ①ウィーンフィルター一段型¹⁵⁾, ②同二段型¹⁶⁾, ③静電オメガ型がある¹⁷⁾. **Fig. 4** は①のタイプのモノクロメーターを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巾を 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¹⁵⁾. 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で, この縞によって(2)式の色収差減衰関数による分解能の限界が明確に測定できる.

球面収差補正による分解能向上は, 対物レンズの有効開口の増大をもたらすので, 入射電子線に対して弱い散乱波しか出さない(原子散乱因子が小さい)軽元素の可視化をも可能にする. **Fig. 5** は砒化ガリウム (GaAs) の(011)薄膜の端を球面収差 TEM で観察したものである. Ga 原子と As 原子は原子番号が 2 しか変わらないが, この像では黒い点の大きさの差として 2 つの原子を明確に識別することができる.

Fig. 4 C_s -corrected TEM image of a silicon(110) crystal, additionally equipped with a monochromator, and its FFT pattern¹⁵⁾.

^{*2} この球面収差補正装置を付加すると対物レンズの見かけ上の色収差係数は少し大きくなる.

Fig. 5 C_s -corrected high-resolution TEM image of a thin GaAs((011) crystal, showing discrimination between Ga and As atomic columns.

これは走査透過電子顕微鏡 (STEM) で実現できる Z-コントラスト法と類似のことが TEM でも可能なことを示している。

2.2 表面・界面での原子直視観察が可能

球面収差 TEM では、単原子の最大位相コントラストを与えるシェルツァーフォーカス $1.2\sqrt{C_s\lambda}$ が 10 nm 以下になる。デフォーカス像で端面に出現するフレネル縞 (アンダーフォーカスでは白いコントラスト) の巾 D は概略 $\sqrt{\lambda\Delta f}$ である。球面収差 TEM の場合、 $E=200$ kV, $C_s=10$ μm の場合のシェルツァーフォーカスの値は僅か $D=0.13$ nm になり事実上フレネル縞は現れない。界面におけ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格子像のゆがみの原因の一つであったので、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。Fig. 3 を見ても界面に白いフレネル縞はほとんど見られず、 $C_s=1$ mm 程度の従来の TEM 装置で撮影された SiO_2/Si 界面の像と異なり、界面 1~2 層のところでも原子レベルの像のコントラストの「異常」がない。この特徴は結晶内部の積層欠陥¹⁰⁾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。これまでも金属やセラミックスの小傾角粒界の格子像が多数発表されているが、球面収差補正 TEM で撮影すると、驚くべきことに、従来のもののように界面で強いコントラストは観察されず、格子がスムーズにつながっているような像が得られる。

2.3 コントラスト伝達関数の高角側の停留による利点

$C_s \approx 1$ mm 程度の従来の TEM では、観察したい 0.1~0.2 nm の格子面間隔のところでは PCTF の $\sin \chi$ が激しく振動するような状態であった (Fig. 2(b))。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、その格子縞はたとえ反転しなくても、2 次の高調波折波の位相が反転して、それに対応する細かい格子縞が変化し本来の格子縞に重なり、複雑な像コントラスト変化を作り出していた。

Fig. 2(a) に示すように、収差補正 TEM では、多くの結晶性試料の原子面間隔がその中に入る 0.2~0.1 nm の空間周波数の領域で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、僅かのディフォーカス変化に対して、従来より「不敏感な」、結像特性としては「単純」、「素直な」高分解能像が得られる。そのため格子像のコントラスト変化の大部分は試料中での回折現象—我々が知りたい歪分布とか欠陥の有無など—toに帰すことができる。これは原子直視観察法の条件にかなっている。

Fig. 6 C_s -corrected high-resolution TEM image of a left-side corner of an InGaAs quantum dot embedded in GaP crystals.

Fig. 7 Simulated images of GaP crystals tilted along $[110]$ and $[100]$ directions, showing change of lattice images by tilting.

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 TEM 像の格子縞の変化から読み取ることができる。

Fig. 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¹¹⁾。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微小領域の傾斜に求めた。Fig. 7 は GaP 結晶を $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}01]$ 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しなくなってしまう。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「素直な形で停留している」ために、ディフォーカス量を変えたシミュレーションが少なくてもよいという利点がある。

さらに、この格子像の出方や位置の僅かの変化をホログラフの画像再生技術と同様な方法を使って局所領域の格子歪を可視化する研究も進行中である（GPA法）。これも球面収差 TEM の結像が「素直」であるという特徴を活かしたものである。

2.4 負の収差係数による HRTEM 像

この球面収差補正 TEM では C_s を数 $10\ \mu\text{m}$ 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3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¹⁸⁾、この条件は HRTEM の研究者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、対物レンズとの合成として、負の収差係数も使えるようになった。このことは 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 $0.5\sim 1\ \text{mm}$ 程度の正の値の場合、弱い位相物体近似が適用できる試料の像強度は(1)式ですでに説明した $\sin \chi$ を使って、次の(4)式で表される。

$$I(x) = 1 + 2\sigma V_p(x) \otimes \hat{F}\{\sin \chi(u)\} \quad (4)$$

ここで σ は相互作用係数 $\pi/\lambda E$ 、 V_p は試料の静電ポテンシャルを電子線の入射方向に投影したもの、 χ は(1)式で定義されたもので、 $\otimes$ と $\hat{F}$ はそれぞれ2次元のコンボリューション演算とフーリエ変換を表す。この像強度を求めるときに(4)式では無視した2次の項 $\sigma^2 V_p(x)^2$ を非線形項という。この項はいつも正なので明視野像上で白いコントラストを与える。 $C_s > 0$ の場合、Fig. 2(b)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 $\sin \chi < 0$ なので線形項は黒いコントラストを与える。一方2次の非線形項の $\sigma^2 V_p^2$ は白なので像強度上で両者が重なりあい、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可能性がある¹⁹⁾。

もし $C_s < 0$ にとると $\Delta f_s < 0$ となり、線形項も白いコントラストを与える。このコントラストは非線形項の白いコントラストと重なっても「白+白」で複雑性を与えることが少ない。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」¹⁹⁾ 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全く考慮されていない。議論の正当性の根拠になっている論文中のシミュレーションも数 nm 以下の極薄い場合しかやっていない。このような主張が普遍性をもつかどうかは我々は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、Fig. 8 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。

さらに、我々の研究では、酸素原子コラム像はユーリッヒの論文にあるような輝点ではなく拡がりをもった像として捉えられている¹²⁾。このことは、今後、原子のポテンシャル分布が議論できる可能性までも示唆している。

2.5 場所指定誤差のない制限視野回折が可能

制限視野回折法は、サブミクロン領域の結晶構造解析のために、回折コントラスト法による電子顕微鏡像と並んで有効な方法である。ただし欠点として、よく知られているように、場所指定の誤差がある。この方法では、対物レンズによって拡大した像上で視野制限するので、必然的に球面収差の影響を受けることになる。収差によるボケは $C_s \alpha^3$ なので高角の電子回折斑点ほど対応する場所指定誤差が大きい。

我々は、球面収差補正 TEM の有用な応用の一つとして、 $C_s = 0$ での制限視野ナノ電子回折の実験を行った¹³⁾。この目的のために、特別な方法で $1\ \mu\text{m}$ 以下の孔径の絞りを自作した。対物レンズの拡大率は100倍程度なので、この絞りを収差補正 TEM に取り付ければ10 nm 以下の制限視野回折ができることになる。10 nm 以下の領域の電子回折はナノビーム回折（NBD）でも可能であるが、この場合は微小プローブを得るためにビームを収束せねばならず、電子回折斑点が円板状になる。今回開発した方法は基本的には制限視野回折法であるので、入射ビームは 10^{-4}rad 程度の平行性をもっており、回折斑点も極めてシャープである。Fig. 9 は我々の研究室で得た、4 nm 径の制限視野絞りの像をシリコンの格子像の上に重ねたものである。右の回折図形の方の真ん中の斑点は、この丸孔への平行ビーム電子波によるエアリー回折図形である。Fig. 10 はシリコン結晶中の積層欠陥の解析を

Fig. 8 C_s -corrected high-resolution TEM image of a thin (110) MgO crystal, showing clearly its oxygen atomic columns.

Fig. 9 C_s -corrected selected-area electron diffraction. (a) image of a selected area aperture on Si(111) lattice fringes, (b) corresponding electron diffraction pattern.

Fig. 10 Experimental and multislice-simulated intensity profiles from two kinds of stacking faults.

この新しい制限視野回折法で行ったもので，“extrinsic” (a) か “intrinsic” (b) かの型を，マルチスライス動力学回折理論の計算値と比較して，識別したものである。

この制限視野法は，局所からの角度分解 EELS に適用するときにも場所指定誤差がないという特徴が発揮されることも付言しておく。

3. ま と め

本稿では， C_s -補正 TEM による材料研究について，その利点と応用例の紹介を行った．分解能の向上や軽元素コラムと表面界面観察の容易さという利点は，材料研究への今後のいっそうの貢献を期待させるものである．ただ，分解能を上げるだけでは原理的な壁があり，有効な画像処理の手法と，場合によってはナノ領域の電子回折法も組み合わせた解析手法による真の原子配列構造の探索が必要となる可能性もある．しかし，球面収差補正 TEM によって得られる結果が，従来のスルーフォーカス像とそのシミュレーション像とのマッチングによる解析法に比べ，精度と信頼性の点で大きな優位性をもつことは間違いなく，この新しい TEM 法と第一原理計算などの理論計算との連携研究も今後大いに進展することが期待される．

一方，世界に目を向けると，欧米では球面収差補正

STEM による研究が主流であり，その分野での我が国の研究は若干立ち遅れている状態である．これに対し球面収差補正 TEM は，今後その場観察研究と結合して，我が国が中心的役割を果たすことが期待される．我々研究者としては，TEM と STEM それぞれの利点と欠点をよく理解し，材料研究への新たな道具として使いこなしていくことが求められている．

謝辞

本解説で使用したデータ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，文部科学省科学技術振興調査費「アクティブナノ計測基盤技術の確立」研究プロジェクトの一環として，東大総合研究機構の幾原雄一教授，勸ファインセラミックスセンターの平山司主幹研究員と日本電子㈱の澤田英敬氏，富田健氏，成瀬幹夫氏と共同で行われたことを記し，この方々にもお礼申し上げます．

〔文 献〕

- 1) O. Scherzer: J. Appl. Phys., **20** (1949) 20.
- 2) A. V. Crewe et al.: Science, **158** (1970) 1338.
- 3) S. Iijima: Chemica Scripta, **14** (1979), 117.
- 4) M. Haider et al.: J. Electron Microsc., **47** (1998) 395.
- 5) O. Krivanek et al.: Ultramicrosc., **78** (1999) 1.
- 6) 田中信夫: 日本結晶学会誌, **47** (2005) 20.
- 7) N. Tanaka et al.: Proc. IMC15 (Durban) Vol. **3**, pp. 37.
- 8) N. Tanaka et al.: J. Electron Microsc., **52** (2003) 69.
- 9) N. Tanaka et al.: Nanotechnology, **15** (2004) 1779.
- 10) J. Yamazaki et al.: J. Electron Microsc., **53** (2004) 129.
- 11) N. Tanaka et al.: Microsc. & Microanal., **10** (2004) 1.
- 12) N. Tanaka and J. Yamazaki: Proc. Microscopy & Microanal. (2004) pp. 982CD.
- 13) J. Yamasaki and N. Tanaka: J. Electron Microsc., **54** (2005) 123.
- 14) J. Yamasaki & N. Tanaka: ibid., to be submitted (2007)
- 15) B. Freitag et al.: Proc. Microsc. & Microanal., (2004) 978CD.
- 16) M. Mukai et al.: ibid., pp. 858CD.
- 17) G. Benner et al.: ibid., pp. 108.
- 18) O. Scherzer: Z. Physik, **101** (1936) 593.
- 19) C. L. Jia et al.: Science, **299** (2003) 870.