

走査透過電子顕微鏡における
環状照明及び環状検出器を用いた
位相再生法に関する研究

石田 高史

目次

目次.....	i
緒論.....	iv
第1章 位相差走査透過電子顕微鏡法.....	1
1-1 緒言	1
1-2 収差補正走査透過電子顕微鏡.....	1
1-2-1 収差補正走査透過電子顕微鏡の構造.....	2
1-2-2 高角散乱環状暗視野（HAADF）法.....	3
1-2-3 環状明視野（ABF）法.....	4
1-3 走査透過電子顕微鏡における位相再生法.....	5
1-3-1 位相板を用いる手法	7
1-3-2 電子線ホログラフィー	8
1-3-3 STEM による微分位相コントラスト法.....	9
1-3-4 複数枚の画像を用いる手法	10
1-4 本研究の目的.....	11
結言	12
第2章 走査透過電子顕微鏡の結像理論.....	13
2-1 緒言.....	13
2-2 完全コヒーレント照明下での結像理論.....	13
2-3 部分コヒーレンスの影響.....	20
2-3-1 光源サイズの影響	20
2-3-2 フォーカス拡がりの影響	23
2-4 結言.....	25
第3章 環状明視野位相法.....	26
3-1 緒言.....	26
3-2 環状明視野位相法の概要.....	26

3-3	8の字フィルタリングによる波面再生の原理.....	30
3-4	円環絞りの効果.....	36
3-4-1	非線形結像成分の低減	36
3-4-2	ホロコーンプローブの分布と焦点深度.....	39
3-5	8の字フィルターの最適化.....	41
3-5-1	フィルター幅の決定法	42
3-5-2	中周波数成分の強調	43
3-6	結言.....	44
第4章	位相差走査透過電子顕微鏡の開発と環状明視野位相法による波面再生.....	45
4-1	緒言.....	45
4-2	実験装置.....	46
4-2-1	収差補正走査透過電子顕微鏡（HD-2300S）	46
4-2-2	環状アレイ検出器	48
4-2-3	円環絞り	52
4-2-4	並列信号処理システムと制御ソフトウェア	55
4-3	検出器の位置調整と投影レンズ系の調整.....	59
4-4	結晶性試料の波面再生.....	62
4-4-1	グラファイト粉末の観察	62
4-4-2	カーボン膜上の金微粒子の観察	64
4-4-3	各像に対する円環絞りの影響	65
4-4-4	デフォーカスの影響	68
4-4-5	位相像による光軸方向の位置の推定.....	70
4-5	単結晶試料の波面再生.....	71
4-6	結言.....	75
第5章	イメージ・シミュレーションによる再構成波面の定量評価.....	76
5-1	緒言.....	76
5-2	位相再生シミュレーションの概要・手順.....	77
5-3	再生位相像の定量評価.....	79
5-3-1	単原子モデルに対する再生位相差の原子番号依存性.....	79

目次

5-3-2	完全結晶の場合の試料厚さと位相差の関係.....	81
5-3-3	酸素空孔を含むモデルとその影響	83
5-3-4	酸素原子の占有率の定量解析	86
5-3-5	ショット雑音の影響	89
5-4	厚い試料への環状明視野位相法の適用の限界	92
5-5	結言	94
第 6 章	総括	96
参考文献	100
謝辞	108
研究業績	110

緒論

走査透過電子顕微鏡 (STEM) は、透過電子顕微鏡 (TEM) と走査電子顕微鏡 (SEM) どちらの特徴も併せ持ち、原子分解能で像を観察することが出来る強力な装置である。さらに、現在では原理的には提唱されながら長年実現されなかった収差補正器が開発され、様々な STEM 結像法で原子分解能が達成されつつある。特に高分解能観察では環状暗視野法が用いられ、さらに高角に散乱された透過電子で像を作る高角環状暗視野 (HAADF) 法がよく用いられてきた。これは、分解能が良く、また像のコントラストが試料との電子線の散乱強度に依存し、そのコントラストを直感的に理解できるためである。一方、TEM ではよく用いられている明視野像は、STEM では HAADF 像に比べて、波の干渉がコントラストに寄与し、像解釈が複雑となるため高分解能観察の主流ではなかった。しかし、近年、STEM の透過ディスク内に環状検出器を置いて像を取る環状明視野 (ABF) 法により HAADF 像では難しかった軽い元素も重い元素と同時に見ることがわかった。しかしながら、このように通常の STEM 結像法では電子の強度を検出し像を作るため、試料を構成する原子が形成するポテンシャル分布を含む電子波の位相は失われてしまう。TEM においては、明視野像をもちいて電子波の位相を再生する手法がいくつか考案され実用化されてきたが、1960 年代に始まった STEM の開発は TEM よりも約 30 年遅く、STEM における電子波の位相の再生はあまり注目を集めてこなかった。このように、長年の課題であった球面収差補正が実現された現在でも STEM 像における位相再生法に関しては、まだ十分にその手法が確立しているとは言い難い。

本論文は、STEM での位相再生法に関する研究、特に複数枚の STEM 像を用いて画像処理により位相を再生する新たな手法の実現と、その定量評価についてまとめたもので、以下の 6 章から成り立っている。

まず、第 1 章では、収差補正走査透過電子顕微鏡の概要と STEM 特有の結像法である HAADF 法・ABF 法について研究の現状を述べている。続いて、収差補正後も残る位相回復問題について説明し、TEM と STEM の相反性について述

べている。さらに、TEM および STEM で行われてきた電子波の位相再生法についての現状とその課題を明らかにすることで本研究の位置づけをし、本論文の目的を述べている。

第2章では、STEM の結像理論を理解するために、まず完全コヒーレントな電子線を用いた場合について説明している。さらに、電子源の大きさに起因する部分コヒーレント状態に理論を拡張し、像に与える影響を述べている。

第3章では、新たな位相再生法である環状明視野位相法の原理について説明している。はじめに本手法の光学系と波面再生のプロセスの概要を述べ、第2章で求めた軸外明視野検出器で得られる像のフーリエスペクトルより波面再生の詳細を説明している。そして、検出器が有限な大きさを持つ場合の影響及び円環絞りが再生した位相像に与える影響について議論し、フィルタリングの最適化について検討している。

第4章では、まず環状明視野位相法の実現のために開発した環状照明・環状検出器・並列信号処理システムについて述べている。次に、開発したシステムを収差補正 STEM に搭載し、結晶性試料を用いた手法の原理検証実験の結果について述べ、得られた像コントラストについて議論している。

第5章では、環状明視野位相法により再生した位相差が結晶性の試料の投影ポテンシャルをどこまで定量化できるのかイメージ・シミュレーションにより検証した結果について述べている。まず、単原子をモデルとして再生した位相像と原子番号の関係を求めている。さらに、チタン酸ストロンチウムの単結晶をモデルとして、位相差と試料厚さの関係を調べ、原子カラム中の酸素濃度測定の可能性について検討している。

そして、第6章では、本論文によって得られた結果を総括し、今後の展望を述べている。

第1章 位相差走査透過電子顕微鏡法

1-1 緒言

走査透過電子顕微鏡(STEM)は、Crewe ら[1]による電界放出型電子銃を搭載した装置開発により高分解能化が実現した。さらに近年では、収差補正器と様々な散乱角の透過電子を取得できる検出器を用いて超高分解能像が得られるようになっている[2]。これは STEM の最大の利点の 1 つであり、透過電子に加えて一度の走査で様々な信号(2 次電子、X 線など)を一挙に取得できる。そのため現在では、STEM は様々な角度から試料を評価する分析顕微鏡としての役割を担っている。

本章では、まず、収差補正走査透過電子顕微鏡の概要とその結像法について研究の現状について説明する。続いて、収差補正後も残る位相回復問題について述べる。透過電子顕微鏡(TEM)と STEM の相反性について述べ、TEM で行われてきた電子波の位相再生法と、STEM での位相再生の現状とその課題を明らかにすることで本研究の位置づけ、本論文の目的を記す。

1-2 収差補正走査透過電子顕微鏡

本節では、STEM の一般的な構成について述べるとともに電子顕微鏡で用いられる回転対称な電子レンズでは取り除くことが不可能[3,4]であった球面収差の補正についての概略を説明する。さらに、走査透過電子顕微鏡法において特有な結像法である高角散乱環状暗視野(HAADF)法や環状明視野(ABF)法についての現状について以下に述べる。なお、本節では鏡筒の光学要素である電子銃やレンズ、検出器とその信号系の概要にとどめる。

1-2-1 収差補正走査透過電子顕微鏡の構造

通常、電子顕微鏡の筐筒部の基本構成は主に電子顕微鏡の光源である電子銃、電子を収束させ拡大縮小効果をもたらす電子レンズ、電子を捉え目に見える情報に変換する検出器に分けられる。図 1.1 に示すのが収差補正走査透過電子顕微鏡の構成図である。STEM では、電子をレンズにより収束させプローブを作り、試料面上を走査するためのスキャンコイルを必要とする。また、STEM で高分解能な像を観察するには細く明るいプローブが必要となる。これは電子銃のより小さい領域から多くの電子を放出する必要があることになる。この電子銃の特性を表すものとして電子銃の輝度[5]を単位面積・単位立体角あたりの電流量と定義している。現在最も輝度が高い電子銃は電界放出型電子銃と呼ばれ、曲率半径 $0.1\ \mu\text{m}$ 程度のタングステンチップに強電界を掛けることで障壁がさがり、電子が真空中に飛び出し、電流を取り出すことが出来る。電界放出型電子銃で得た小さな光源はコンデンサレンズ1と2により縮小され、絞りにより照射角を制限した後、さらに対物レンズの前磁場でサブナノメートル・オーダーのプロ

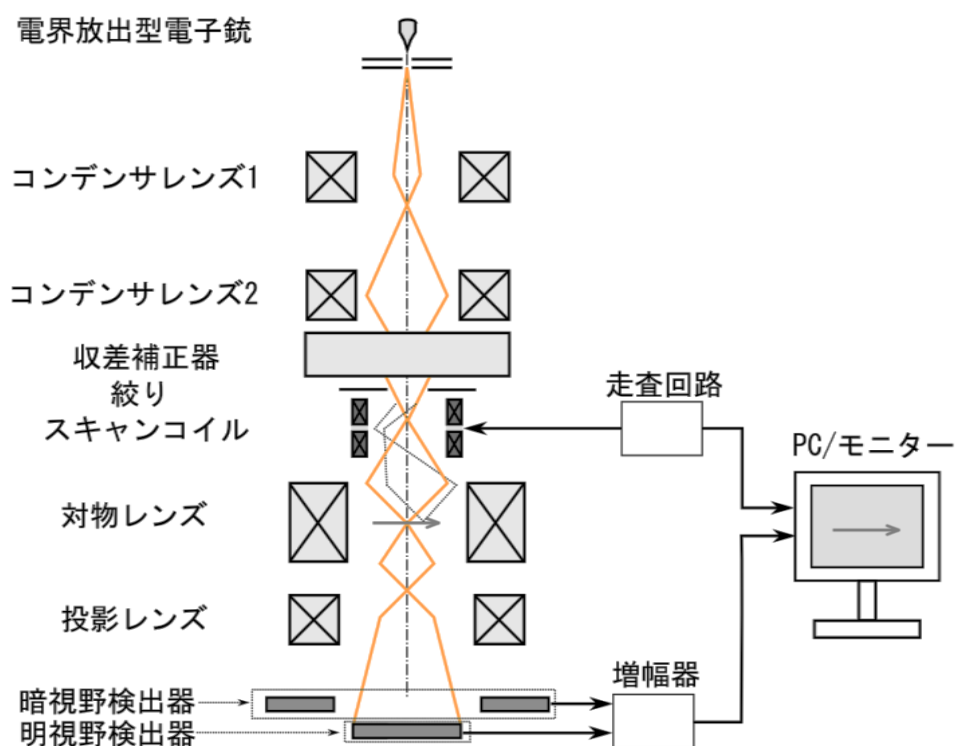


図 1.1 収差補正走査透過電子顕微鏡の構成図

ープを作ることが出来る。

しかしながら、収束作用をもたらす凸レンズには収束角により焦点位置が異なる効果をもたらす球面収差があるために、プローブサイズが制限される。そのため得られるプローブサイズは、電子波の波長(200 keV : 0.00251 nm)より 2 桁以上大きい。そこで、凹レンズ効果を持つ球面収差補正器を用いることで球面収差を限りなくゼロに出来、分解能を向上させることが出来る。一般に、STEM 用の球面収差器はコンデンサレンズと対物レンズの間に設置させる。現在この収差補正器には主に 2 種類のタイプが実用化され、Rose 型の収差補正[6]である 6 極子レンズとトランスファダブレットと呼ばれるレンズを組み合わせたものと、もう 1 つが Krivanek 型の収差補正器[7]である 4 極子レンズと 8 極子レンズを組み合わせたものがある。

プローブはスキャンコイルによって試料上を走査される。このとき、電子線を透過させることが出来るように薄い試料(< ~100 nm)が必要となる。試料を透過後、電子線は投影レンズにより検出器に必要な角度成分だけ入射するように調整される。透過電子を捉える検出器は大きく分けて明視野検出器と暗視野検出器があり、その電子信号を走査信号とパーソナルコンピュータ/モニターで同期することで像にする。明視野検出器は試料と相互作用なく直接透過する電子がやってくる領域に配置するため、像のコントラストは物体がある領域では暗くなり、ない領域では明るくなる。ただし、明視野像のコントラストは直接透過した波と試料により散乱された波の干渉によるものも含むため、高分解能明視野像はデフォーカスや試料厚さによりコントラストが頻繁に変わる。そのため、高分解能明視野像はその解釈は注意が必要である。一方、暗視野検出器では STEM の構造上、環状検出器となる。環状暗視野像の特徴として、明視野像と異なり、デフォーカスや試料厚さの変化によるコントラストの反転がなく、像のコントラストを直感的に理解できる。

1-2-2 高角散乱環状暗視野 (HAADF) 法

STEM では環状暗視野法を用いるのが上記の理由で一般的である。加えて、よ

り高角度に散乱された電子を検出する手法を高角散乱環状暗視野（HAADF）法と呼び、Pennycook ら[8]によって原子分解能像が報告されて以来、高分解能 STEM の観察法の主流であった。原子番号の約 2 乗に比例したコントラストが得られ、そのコントラストの成因は弾性散乱した電子よりも原子の振動による熱散漫散乱した電子が支配的になることがよく知られている[9]。このように、HAADF 像は非干渉性が高く、散乱強度の単純和がよく成立するため、より試料厚さや原子番号に比例した像を得ることが可能である。また、非干渉性結像なのでプローブサイズが分解能に直結する。そのため、球面収差補正の効果が高く反映され、現在では HAADF 像によりゲルマニウムの 47 pm の原子対が分離されるまでに至っている[10]。

原子番号に比例したコントラストが得られるので、定量的な評価が出来、コントラストから原子数を数えることも可能である[11]。しかしながら、高角に散乱された電子を用いるために 電子線との相互作用が小さい軽元素の観察が難しく、結晶中で相対的に重い元素と軽い元素を同時に観察することは難しいのが現状である。

1-2-3 環状明視野（ABF）法

STEM では明視野法は環状暗視野法と比べて像解釈や分解能などの点で劣るためにあまり行われて来なかった。しかしながら、近年、明視野領域内に環状検出器をおき観察する手法である環状明視野(ABF)法により HAADF 像では難しかった結晶中で軽元素と重元素の同時観察が可能となった[12,13]。すでに、H や Li の原子カラムなどの観察例が報告されるまでに至っている[14-17]。また、Findlay ら[18]は理論的な計算より明視野法の欠点であった試料厚さの変化によるコントラストの反転が起こらないことを示している。一方で非常に薄い試料に限れば構造を最もよく表す最適焦点やデフォーカスによるコントラストの反転も報告されている[19,20]。このような特徴は通常の明視野像と同様であり、やはり像解釈に注意が必要であろう。また、ABF 像から Li 原子の計数に関する報告[17]がされているが統計的処理を必要とし、2-3 nm 程度の非常に薄い試料に

限られる。これは、Li 原子カラムのコントラストから直接原子数を知ることが出来ないことを示している。また、Findlay ら[18]によれば ABF 法はカラム中の空孔の量を知るのに適していないことが示されている。また、ABF 法による軽元素カラムの観察結果は収差補正により大きな角度で電子線を照射できるようになったためであること述べおく。

1-3 走査透過電子顕微鏡における位相再生法

走査透過電子顕微鏡の結像法はあくまで電子波の強度を検出する。そのため、上記で説明した結像法では電子波の位相を表すことは出来ない。薄膜試料を対象とする透過型の電子顕微鏡では試料は高エネルギーの電子線に対して、試料通過後の電子波 ψ がその位相 ϕ のみをずらした状態になるので、位相物体と呼ばれる。この場合、入射波を 1 とすると電子波 ψ は複素振幅であるために次のように実部 ψ_{real} と虚部 ψ_{imag} に分けることが出来る。

$$\begin{aligned}\psi &= \exp(i\phi) \\ &= \cos(\phi) + i\sin(\phi) \\ &= \psi_{\text{real}} + i\psi_{\text{imag}}\end{aligned}\tag{1.1}$$

さらに、試料が非常に薄いと(1.1)式の虚部は $\psi_{\text{imag}} \ll \psi_{\text{real}}$ となり、

$$\psi \cong 1 + i\phi\tag{1.2}$$

と表すことが出来る。このように、虚部にのみ試料による位相変化を含むことになる。このような近似が成り立つ場合は弱い位相物体と呼ぶことが出来る。この時、虚部は実部に対して $\pi/2$: ($\exp(i\pi/2)=i$) だけ位相がずれた状態になる。我々が観察できるのは電子波の強度 I なので、

$$\begin{aligned}I &= |1 + i\phi|^2 \\ &= 1 + i\phi - i\phi^* + \phi^2\end{aligned}\tag{1.3}$$

と表すことが出来る。ここで、(1.3)式の第 1 項は像のバックグラウンドを表し、第 2・3 項は試料による位相変化を直接表す線形結像成分であり、この場合は ϕ が実数なので、 $\phi = \phi^*$ ゼロとなる。また、第 4 項は ϕ の 2 乗となるので非線形結像成分となる。この時、 ϕ が非常に小さいので微小なコントラストとなり、試料の

情報を含む電子波の位相変化を失ってしまう。この状態は ABF 法も同様である。もちろん、試料内での散乱電子線の吸収や対物絞りによる電子線の吸収の効果が残るのでコントラストがつかなくなることはないが非常にコントラストが低い状態となる。像をより高いコントラストで観察できれば、低コントラストの状態では現れなかった微細な構造や情報などを知ることが出来る。また、位相を知ることが出来れば試料構造に関する情報（特に、薄い場合は試料の投影ポテンシャルを表す）も直接的に知ることが可能となるのでコントラストにより ABF 法では難しい定量的な評価が可能となるはずである。

電子波の位相を再生する手法は透過電子顕微鏡(TEM)で数多く行われてきた。これらの手法の STEM への適用を考えた場合、STEM と TEM には以下のような相反則[21-23]が成り立つために、すべての位相再生法が適用可能である。図 1.2 に示すのが相反則を示す模式図である。図 1.2(a)に示すのが STEM の光学系であり、電子線の照射半角が α_0 で試料に入射し、試料を透過した電子を β_0 の角度で検出器により捉える。図 1.2(b)に示すのが TEM の光学系であり、 β_0 の角度で試料に電子線が入射し、絞り角 α_0 を通過する電子が結像に寄与する。すなわち、光学系を逆転させたものが STEM と TEM であり、両者で得られた像は実質的に等価である。そのため、STEM を中心に一部 TEM の場合を含めた、現在行われている各種位相再生法の特徴を以下に述べる。

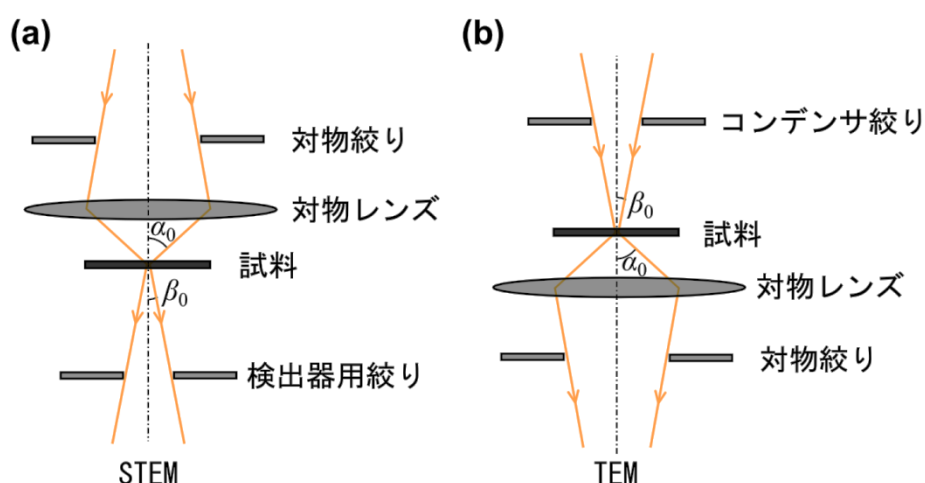


図 1.2 STEM と TEM の相反性

1-3-1 位相板を用いる手法

位相変化によるコントラストを表す最も直接的な方法は(1.2)式の ψ を $\pi/2$ だけ進ませるもしくは遅らせることである。光学顕微鏡では Zernike の位相差法[24]として知られており、対物レンズの後焦点面に位相板を入れ透過波の位相をずらすことで実現され、コントラストの向上をもたらした。一方、電子顕微鏡では、光学顕微鏡と電子顕微鏡は用いる光源が異なるだけなので原理的に同様なことが可能となる。TEM では 1940 年代に Boersch により静電場を用いて中心の透過波を $\pi/2$ だけずらす位相板[25]の提案がなされたが、2000 年代に入ってからようやく永山ら[26]によって TEM でも Zernike 型の位相板が実現された。この位相板は炭素薄膜の中心に約 $1\ \mu\text{m}$ の穴を開けたもので、近年の集束イオン加工技術の向上によりもたらされた結果であった。

STEM に炭素薄膜の Zernike 位相板を導入する試み[27,28]も行われおり、相反則から導かれるように対物レンズの前焦点面に正しく位相板を挿入しなければコントラストの強調の効果がないことが示されている。加えて、STEM では検出器の大きさによる部分コヒーレンスの効果が重要となり、検出角を小さくしなければコントラストの強調の効果が期待できない。これは、STEM では信号量の低下を招くので、STEM に位相板を導入するメリットはあまりないように思える。また、Zernike 位相板の中心の穴は或る大きさを持つため、その領域を通過する散乱波の位相を再生することが出来ない。さらに、電子のエネルギーが 300 keV の場合には約 30 nm の厚い薄膜を用いるために電子散乱が課題となり高分解能な観察には適していない。以上のことを踏まえ、以下に位相板を用いた場合の位相再生の特徴を記す。

位相板の場合の位相再生の特徴

- ① 分解能：対物絞りの半角もしくは、試料に平面波を照射時の電子顕微鏡の情報限界によって決まる。
- ② リアルタイム性：通常の像観察同様に行うことが出来る。
- ③ 再生可能空間周波数帯域：低中の空間周波数を得意とする。
- ④ 対象とする試料：薄い試料に限られる。

以上の特徴は、高倍率な観察が求められていない生体試料の観察と一致する。実際に、Zernike 位相板の応用は生体試料[29]がほとんどであり、結晶や厚い試料の観察に用いられている例はほとんどない。

1-3-2 電子線ホログラフィー

電子顕微鏡において、電子線の位相を再生する手法の最も一般的な手法であるのが電子線ホログラフィー[30]である。この手法は Gabor[31]により対物レンズの球面収差を取り除くために提案されたもので、現在では電子線バイプリズムを用いた 2 光束（オフアクシス）電子線ホログラフィーと呼ばれる形で行われている。電子銃から直接来る電子波 ψ_{ref} （参照波）と(1.1)式の試料を透過する波 ψ （物体波）が対物レンズにより拡大された後、電子線バイプリズムを通過する。バイプリズム通過後はバイプリズムのフィラメントに印加された正電圧に引き寄せられ参照波と物体波が偏向し CCD カメラまたはフィルム上で干渉縞を作る。これをホログラムと呼ぶ。ホログラムをパーソナルコンピュータに取り込んでフーリエ変換を施せば、スペクトル中で物体波の強度の情報を持つセンターバンドと物体波の情報を持ったサイドバンドに別れることになる。サイドバンドだけを抽出すれば試料直下の波面を再生することが出来る。

ここで重要なのは位相板と異なり、(1.1)式の虚部のみを再生するのではなく試料直下の電子波 ψ を直接再生できる点にある。そのため、試料を電子線が透過さえすればホログラムを作製することが出来るので試料厚さという点で制限はなく理想的な位相再生法である。ただし、電子線ホログラフィーの究極の分解能は試料に平面波を入射させた時の電子顕微鏡が持つ情報限界に制限され、これは位相板と同様である。実際には、分解能はサイドバンドを取り出す際のフーリエフィルターの大きさで決まるが、大きなフィルターを用いるとセンターバンドも抽出してしまう。再生像の分解能は、フーリエ空間上のセンターバンドとサイドバンドがどれだけ離れているかで決まり、干渉縞の間隔に依存することになる[32]。そのため、中心からサイドバンドの中心までの空間周波数の距離

を k_{holo} 、物体波の空間周波数を k_{max} まで広がっているとすると、

$$k_{\text{holo}} \geq 3k_{\text{max}} \quad (1.4)$$

と満たす必要がある。最大の分解能 $1/k_{\text{max}}$ を得るためには、その 3 分の 1 以下の間隔の干渉縞が必要となる。

STEM の適用に関してもすでにその提案[33]がなされており、特に実空間と逆空間の情報を得ることが出来る[34,35]。電子線バイプリズムにより分離した 2 つのプローブを真空中と試料上を走査する必要があるため、作られるホログラムは高分解能では強くスキャンノイズの影響を受け干渉縞が不鮮明になり、(1.4) 式の条件を考えると高分解能化へ装置の安定性はより一層高いもの要求されることが予想される。

以上のことを踏まえ、以下に電子線ホログラフィーを用いた位相再生の場合の特徴を列挙する。

電子線ホログラフィーの特徴

- ① 分解能：情報限界によって決まるが実用上では干渉縞の間隔で決まる。
- ② リアルタイム性：画像処理を用いる場合、リアルタイム性はほとんどない。
- ③ 再生可能空間周波数帯域：全空間周波数を再生できる。
- ④ 対象とする試料：電子線が透過する試料ならば厚い試料でも良い。

1-3-3 STEM による微分位相コントラスト法

STEM において、図 1.1 に示した明視野検出器を 2 つ以上に分割した時に光軸に対称な検出器で得られた像を引き算することで、試料が薄い場合に投影ポテンシャルの微分(電磁場)になる[36]。この手法を微分位相コントラスト法と呼び、古くは低中倍率の磁性体試料の観察に用いられてきた[37]。さらに、電場の観察にも用いられており[38]、特に収差補正器を搭載した STEM により分解能の向上が実現されたため原子レベルでの電場の情報も得られるようになった[39]。

本手法は、検出器を分割すれば単純な引き算で実現できるため、信号処理によりリアルタイムでの観察が可能である。本手法の分解能を考えると検出器はプローブの最大照射角までの情報を取り込んでいるので照射全角が最大の分解

能を与える。これは、STEM で軸上に検出器を置いた場合と TEM では軸上照明の場合の分解能の最大で 2 倍だけ分解能が向上することを意味している。一方で、原子レベルでの電場の観察[39]では試料厚さ 1.6 nm で行われており、高分解能観察では試料を極限まで薄くしなければならないことがわかる。また、電磁界を観察するためには微分方向、つまりどの方向に引き算を行うかが重要となり、その微分位相コントラストも変化するので、像コントラストから定量的な評価は十分な注意が必要である。

以上のことを踏まえ、以下に微分位相コントラスト法を用いた位相再生の場合の特徴を列挙する。

微分位相コントラスト法を用いた位相再生の場合の特徴

- ① **分解能**：通常の電子顕微鏡で得られる像の最大 2 倍の分解能を達成できる。
- ② **リアルタイム性**：単純な引き算なので信号処理によりリアルタイム観察で微分位相コントラストを観察できる。
- ③ **再生可能周波数帯域**：投影ポテンシャルを微分するため空間周波数の極低い成分は消え、空間周波数の中高周波数成分が残る。
- ④ **対象とする試料**：薄い試料の場合のみ投影ポテンシャルの微分像が得られる。

1-3-4 複数枚の画像を用いる手法

電子顕微鏡分野において、画像処理により電子波の位相を明らかにしようとする手法は Schiske[40]により 1960 年代から提唱されてきた。その手法は、結像条件が異なる複数枚の画像から(1.3)式の線形結像成分を取り出し、重ねあわせることでの位相のコントラストを再生しようとするものである。TEM において、この手法は大きく分けて 2 種類あり、焦点が異なる複数枚の像を用いて位相再生を行うスルーフォーカスシリーズ[41-43]及び試料に照射する電子線を様々な方向に傾斜させて複数枚の像を用いて位相再生を行うチルトシリーズ[44,45]がある。

STEM でもどちらの手法も適用できるが、スルーフォーカスシリーズによる波面再生法は STEM の特性上、1 枚の像を得るのに数秒必要であり、再生に用いる

情報を集めるのに時間が掛かるために試料ダメージやドリフトの影響を受けやすくなる。一方で、チルトシリーズは STEM では分割した検出器で得られた像を用いることで実現できるために 1 度の走査で必要な情報を得られることになる。この試みはすでに行われており、やはり微分位相コントラスト法と同様に通常の電子顕微鏡像の 2 倍の分解能が達成できることを Rodenburg ら[46,47]が指摘している。

STEM におけるチルトシリーズは軸上照明を用いるフォーカスシリーズよりも分解能の点で有利であり、STEM の様々な電子信号を同時に結像に用いることが出来るという特長を活かすことが出来るので位相再生手法として適している。一方で、この位相再生はあくまで非常に薄い試料を仮定した時に成立するため、試料が厚くなり、非線形結像成分が無視できなくなった時、正しくポテンシャル再生しないことになる。また、あくまで処理に用いるのは通常の電子顕微鏡像なので空間周波数の低い領域のほとんどは伝達されていない。以上のことを踏まえ、以下に STEM におけるチルトシリーズである分割型検出器を用いた位相再生の場合の特徴を列挙する。

走査透過電子顕微鏡における分割検出器を用いた位相再生の場合の特徴

- ① 分解能：微分位相コントラスト法と同様に、通常の電子顕微鏡で得られる像の最大 2 倍の分解能を達成できる。
- ② リアルタイム性：画像処理を必要としているためにリアルタイム性はほとんど無い。
- ③ 再生可能周波数帯：極低周波の再生は不得意だが、中高の空間周波数を再生出来る。
- ④ 対象とする試料：薄い試料に限られる。

1-4 本研究の目的

以上のように、STEM により高分解能で位相像を再生する手法として最も適しているのが TEM のチルトシリーズに相当する検出器を分割して得た像を画像処理する方法であることがわかる。ただし、この場合非線形結像成分を取り除くことが出来ないため試料は薄い場合に限られる。特に、結晶性の試料にこの手

法の高分解能での適用を考えると非線形結像成分の影響が偽像として現れてしまう可能性は十分にある[48]。そのため、電子線ホログラフィーのように厚い試料にも適用できるようにするためには非線形結像成分の低減が不可欠である。

この課題を解決し得る方法の1つが、生田ら[49]が提唱した円環絞りと分割検出器を用いてフーリエバンドパスフィルタリングにより非線形結像成分を劇的に減少させる位相再生法である。すでに、田屋ら[50]により分割検出器を用いてフィルタリングのみで位相像が再生されることが示されたが、収差を含むため高分解能化を達成できず、さらに円環絞りを採用していないので本手法の原理を完全には再現していなかった。筆者らはこの手法が円環絞りにより検出器面もそれに対応した円環状の検出器を分割したものが必要となるために環状明視野法と関連させて「環状明視野位相法」と名づけた。本論文では STEM で高分解能位相像を再生し、その位相像がより正確に試料の情報を反映し得る手法である環状明視野位相法の実現を目的とした。

結言

本章では、まず STEM の分解能を制限する球面収差の補正器が開発され実用化された後も残る位相回復問題を指摘し、この課題を解決できる STEM における位相再生の手法を説明した。また、高分解能位相像を再生するための課題を明らかにし、本研究の位置づけを行った。

第2章 走査透過電子顕微鏡の結像理論

2-1 緒言

我々が提案する円環明視野位相法はこれまで透過電子顕微鏡(TEM)の 3 次元結像理論と相反定理[49,51]により説明されてきた。一方で、通常は透過型の電子顕微鏡の結像理論では、2 次元像の形成が取り扱われる。これは、透過型の電子顕微鏡像が 3 次元試料の投影像を表すからである。これに加えて、走査透過電子顕微鏡(STEM)では検出器の配置が像のコントラストに影響を与える。そのため、様々な検出器の配置を選択することにより多彩な結像法を実現できる。

そこで本章では、環状明視野位相法を 2 次元結像理論で理解するために、まず STEM の像形成についての完全コヒーレントな電子線を用いた場合について説明する。さらに、電子源の大きさに起因する部分コヒーレント状態に理論を拡張し、像に与える影響を述べる。

2-2 完全コヒーレント照明下での結像理論

本節では完全コヒーレント照明下における走査透過電子顕微鏡の像形成を Cowley による理論式[36]に基づいて説明する。入射波を平面波とする TEM とは異なり、STEM は対物レンズと絞りで電子線を細く絞った電子プローブで試料表面を走査する。この時、電子線は対物レンズを通過する際に位相変化を受ける。そのため、絞りの関数 及び対物レンズの収差関数を用いて試料上のプローブ関数は、

$$\begin{aligned} t(\mathbf{r}) &= FT[A(\mathbf{k}) \exp(-i\chi(\mathbf{k}))] \\ &= FT[T(\mathbf{k})] \end{aligned} \quad (2.1)$$

と表すことが出来る。ここで、 $FT[...]$ はフーリエ変換を表し、 $\mathbf{r} = (x, y)$ は 2 次元実空間ベクトル、 $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ は 2 次元逆空間ベクトルである。また、絞りの関数 $A(\mathbf{k})$ 及び対物レンズの収差関数 $\chi(\mathbf{k})$ はそれぞれ、

$$A(\mathbf{k}) = \begin{cases} 1: |\mathbf{k}| \leq k_0 \\ 0: |\mathbf{k}| > k_0 \end{cases} \quad (2.2)$$

$$\chi(\mathbf{k}) = \pi \Delta f \lambda |\mathbf{k}|^2 + \pi C_s \lambda^3 |\mathbf{k}|^4 / 2 \quad (2.3)$$

となり、 k_0 は絞りの開口、 λ は電子線の波長、 Δf はデフォーカス量、 C_s は球面収差係数を表す。ここで、試料面上方にクロスオーバーを作る状態をオーバーフォーカスとし、 $\Delta f > 0$ とする、また、収差は球面収差のみに限った。さらに、 $T(\mathbf{k})$ は図 2.1 が示すように対物レンズに入射する平面波をプローブに変換する際の伝達関数と呼ぶことが出来る。試料に入射する電子プローブは試料の内部ポテンシャルによって散乱されるために試料面上の位置 \mathbf{R} にプローブがある場

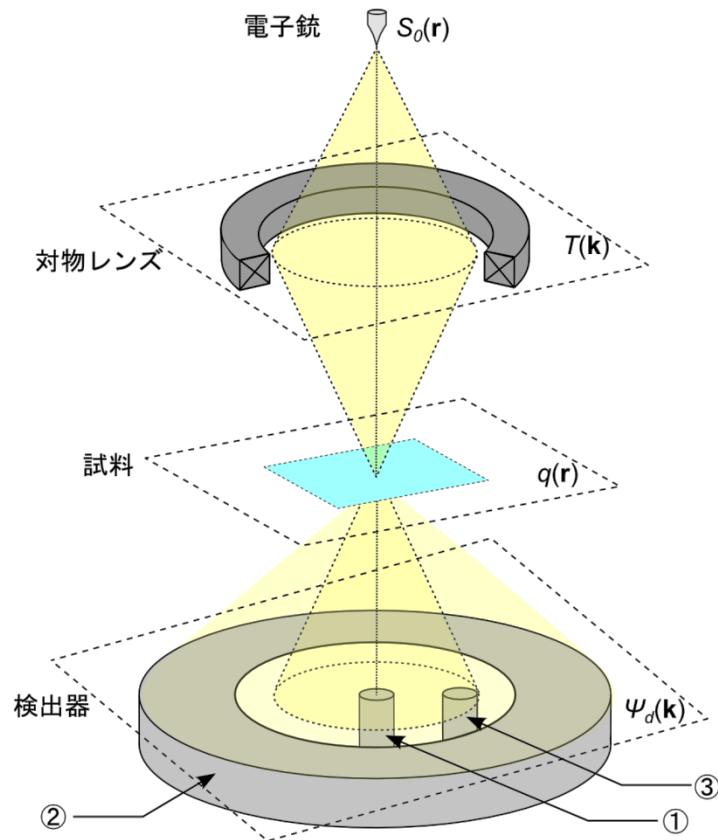


図 2.1 STEM の光学系と様々な検出器の模式図：

- ①軸上明視野検出器
- ②環状暗視野検出器
- ③軸外明視野検出器

合の試料直下の波動関数は、

$$\psi(\mathbf{r}) = t(\mathbf{r} - \mathbf{R})q(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

となる。(2.4)式中の $q(\mathbf{r})$ は試料の透過関数と呼ばれ試料の情報を含んでいる。この透過関数は一般的に次のように表される。

$$q(\mathbf{r}) = a(\mathbf{r}) \exp(i\sigma V_p(\mathbf{r})) \quad (2.5)$$

V_p は試料の投影ポテンシャルを表しここでは正と考える、 σ は相互作用係数と呼ばれ入射線のエネルギー V によって決まる定数であり、この時の波長 λ と電子の速さ v 、光の速さ c を用いて以下のように記述できる[52]。

$$\sigma = \frac{2\pi}{V\lambda(1 + \sqrt{1 - (v/c)^2})} \quad (2.6)$$

電子のエネルギーが 200 keV の時には、 σ は $7.29 \times 10^{-3} \text{ rad}/(\text{V} \cdot \text{nm})$ となる。そのため、試料通過後は電子線の位相が σV_p だけ遅れた状態になる。さらに、 $a(\mathbf{r})$ は電子線の振幅変化を表し、薄い試料の場合は、 $a(\mathbf{r}) \approx 1$ として、その影響はほとんど無視できる。

検出面上での波動関数は(2.4)式をフーリエ変換したものなので次のように表すことが出来る。

$$\begin{aligned} \Psi_d(\mathbf{k}, \mathbf{R}) &= FT[\psi(\mathbf{r})] \\ &= Q(\mathbf{k}) * T(\mathbf{k}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

ここで、 Q は透過関数 q のフーリエ変換であり、 $*$ は畳み込み積分を表す。我々が観察できるのは波動関数の絶対値の2乗である強度 i_d なので、検出面では、

$$i_d(\mathbf{k}, \mathbf{R}) = |Q(\mathbf{k}) * T(\mathbf{k}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})|^2 \quad (2.8)$$

となる。また、(2.7)式は次のように変形することが出来る。

$$\begin{aligned} \Psi_d(\mathbf{k}) &= Q(\mathbf{k}) * T(\mathbf{k}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \\ &= \int Q(\mathbf{k}') T(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \exp(2\pi i (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{k}' \\ &= \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \int Q(\mathbf{k}') T(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \exp(-2\pi i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{k}' \\ &= \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) (q(\mathbf{R}) * t(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})) \end{aligned} \quad (2.9)$$

この時、 \mathbf{k}' は畳み込み積分のための変数である。(2.9)式を用いて検出面の強度は次のようにも表すことが出来る。

$$i_d(\mathbf{k}, \mathbf{R}) = |q(\mathbf{R}) * t(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})|^2 \quad (2.10)$$

このように、検出面では、図 2.1 や(2.7)式が示すように逆空間であるにもかかわらず実空間の情報を含んでいることがわかる。そのため、STEM においても、物質を拡大し像として観察できることが(2.10)式よりわかる。

プローブが試料面上の位置 \mathbf{R} にある時、検出面上の領域を選択し、さらにその領域の強度分布を積算することで像の 1 点の強度が求まる。そのため、像強度は検出器の関数 $D(\mathbf{k})$ とプローブの位置の関数 \mathbf{R} で表され、像強度 $i(\mathbf{R})$ は、

$$\begin{aligned} i(\mathbf{R}) &= \int D(\mathbf{k}) i_d(\mathbf{k}, \mathbf{R}) d\mathbf{k} \\ &= \int D(\mathbf{k}) |q(\mathbf{R}) * t(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})|^2 d\mathbf{k} \end{aligned} \quad (2.11)$$

で与えられる。また、 $D(\mathbf{k})$ は次のように定義される。

$$D(\mathbf{k}) = \begin{cases} 1: k_{\min} \leq \mathbf{k} \leq k_{\max} \\ 0: \text{その他} \end{cases} \quad (2.12)$$

ここで、 k_{\min} と k_{\max} はそれぞれ検出角の最小値と最大値である。

プローブ位置に対する或る検出器による 1 点の像強度を求める際に薄い試料による各結像成分を表すためにそのまま通過する波と試料により散乱する波を、透過関数を実部と虚部に分離して次のように表す。

$$\begin{aligned} q(\mathbf{R}) &= 1 + q'(\mathbf{R}) \\ &= 1 + q_r(\mathbf{R}) + i q_i(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.13)$$

ここで、 q' は透過関数 q のから 1 を引いたもので、 q_r と q_i はそれぞれ q' の実部と虚部に対応する。(2.13)式を用いると(2.10)式は、次のように展開することが出来る。

$$\begin{aligned} i_d(\mathbf{k}, \mathbf{R}) &= |(1 + q_r(\mathbf{R}) + i q_i(\mathbf{R})) * t(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})|^2 \\ &= |T(-\mathbf{k}) + (q_r(\mathbf{R}) + i q_i(\mathbf{R})) * t(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})|^2 \end{aligned} \quad (2.14)$$

第 1 項は試料を直接透過する波を意味しており、以下のように導出される。

$$\begin{aligned} 1 * t(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) &= \int t(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{R} \\ &= T(-\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

また、(2.14)式の第 2 項は試料によって散乱された波を表している。(2.14)式より、

次の形で像強度を表すことが出来る。

$$i(\mathbf{R}) = \int D(\mathbf{k}) |T(-\mathbf{k}) + (q_r(\mathbf{R}) + iq_i(\mathbf{R})) * t(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})|^2 d\mathbf{k} \quad (2.16)$$

STEM の検出器は図 2.1 のように軸上明視野検出器①と環状暗視野検出器②が一般的に用いられる。さらに、軸外明視野検出器③を加えて、それぞれの像強度を考える。

・ 軸上明視野検出器

図 2.1 の①のように、光軸上に配置されるのが軸上明視野検出器である。実際には有限の大きさを持つが、有限な場合は無限小の検出器の集合であるので、今回は簡単のために無限小な検出器 $D(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k})$ の場合を考える。軸上明視野像の強度は、

$$\begin{aligned} i_{\text{AxialBF}}(\mathbf{R}) &= \int \delta(\mathbf{k}) |T(-\mathbf{k}) + (q_r(\mathbf{R}) + iq_i(\mathbf{R})) * t(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})|^2 d\mathbf{k} \\ &= |1 + (q_r(\mathbf{R}) + iq_i(\mathbf{R})) * t(\mathbf{R})|^2 \\ &= 1 + 2q_r(\mathbf{R}) * t_r(\mathbf{R}) - 2q_i(\mathbf{R}) * t_i(\mathbf{R}) + N(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.17)$$

と表すことが出来る。ここで、 $t_r(\mathbf{R})$ と $t_i(\mathbf{R})$ は $t(\mathbf{R})$ のそれぞれ実部と虚部であり、以下のように表される。

$$\begin{aligned} t_r(\mathbf{R}) &= FT[A(\mathbf{k}) \cos(\chi(\mathbf{k}))] \\ t_i(\mathbf{R}) &= FT[A(\mathbf{k}) \sin(\chi(\mathbf{k}))] \end{aligned} \quad (2.18)$$

(2.17)式の第1項は像強度のバックグラウンドであり、像強度中に一様に分布する。第2・3項は透過波と散乱波の干渉によるコントラストであり、試料構造を直接表し得る線形結像成分である。第4項の $N(\mathbf{R})$ は散乱波同士の干渉による項であり、一般に非線形結像成分と呼ばれる。この非線形結像成分は単純に試料構造を表さないで、解釈が難しく試料の構造解析をする際はあまり望ましくないものとされる[48,53]。(2.17)式及び(2.18)式から、収差補正がなされた光学系の正焦点面で観察される像は、 $\sin(\chi(\mathbf{k})) = 0$ になるために透過関数の虚部 q_i が消失することを意味している。すなわち透過関数の実部のみしか伝達しないので、非常に薄い試料を観察する場合には試料構造を明瞭には表さない。例えば、試料を弱位相物体と仮定すると(2.17)式の第2・4項はともに非常に小さく、また第3項は伝達関数が0となるので像のコントラストは消失する。そのため、試料内

部のポテンシャルに対応する電子線の位相を検出するには透過関数の実部と虚部がそれぞれを独立して得る必要があるが、軸上に検出器を置くとその像強度は透過関数の虚部が消えるか、実部と虚部が混ざり合った状態となるので電子線の位相を知ることが出来ない。

・環状暗視野検出器

図 2.1 の②に示すように試料との相互作用なく通過する波である透過ディスクを除いた領域を環状に取得するのが環状暗視野検出器である。そのため、この結像方法は明視野法のような透過波と散乱波の干渉によるものではない。この検出器で得た像は試料により散乱された電子のみを結像に用いるので、像中で物体がある部分が明るく、ない部分が暗いコントラストとして現れる。検出する散乱角の範囲は様々あるが、今回は透過ディスク以外をすべて積算すると仮定する。その場合、(2.16)式の第1項 $T(-\mathbf{k})$ は透過ディスクそのものであり、検出面上では対物絞りの形状が投影されている。そのため、 $T(-\mathbf{k})$ の領域以外を積算したものが環状暗視野像の強度となる。従って、像強度は(2.9)式と同様な式変形を行と、

$$\begin{aligned} i_{ADF}(\mathbf{R}) &= \int | (q_r(\mathbf{R}) + iq_i(\mathbf{R})) * t(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) |^2 d\mathbf{k} \\ &= \int | \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) (Q_r(\mathbf{k}) + iQ_i(\mathbf{k})) * T(\mathbf{k}) |^2 d\mathbf{k} \end{aligned} \quad (2.19)$$

となる。ここで、逆空間(検出器面)の全強度 $|P(\mathbf{k})|^2$ と実空間(試料面)の全強度 $|p(\mathbf{r})|^2$ は、

$$\int |P(\mathbf{k})|^2 d\mathbf{k} = \int |p(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

が成り立つ。ここで $P(\mathbf{k})$ は $p(\mathbf{r})$ のフーリエ変換である。これはパーセバルの定理 [54] と呼ばれ、(2.19)式にこの定理を用いると、

$$\begin{aligned} i_{ADF}(\mathbf{R}) &= \int | (q_r(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + iq_i(\mathbf{r} - \mathbf{R})) \cdot t(\mathbf{R}) |^2 d\mathbf{r} \\ &= |q_r(\mathbf{R}) + iq_i(\mathbf{R})|^2 * |t(\mathbf{R})|^2 \end{aligned} \quad (2.21)$$

となる。(2.21)式が示すように、透過関数 $q'(\mathbf{R})$ とプローブ関数 $t(\mathbf{R})$ はそれぞれ絶対値の2乗となるために軸上明視野像と同様に透過関数の位相を示すことはない。また、透過関数 $q'(\mathbf{R})$ とプローブ関数 $t(\mathbf{R})$ の2乗の単純な畳み込み積分であ

り、プローブ関数の強度が分解能に直結することがわかる。透過関数もプローブ関数も強度であり、共に常に正なので比較的像コントラストから試料構造を直感的に理解しやすい。そのため、軸上明視野像ではコントラストの反転を起こす比較的厚い試料の評価も直感的に出来る利点がある。

・軸外明視野検出器

図 2.1 の③のように透過ディスク内の光軸から外れた位置に配置されるのが軸外明視野検出器である。この場合も軸上明視野検出器と同様に像強度の式を簡潔に表すために検出器の大きさを無限小のデルタ関数とする。この検出器が軸外の位置 \mathbf{k}_n にあるとすると、 $D(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_n)$ と置くことが出来るので(2.16)式は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 i_{\text{offBF}}(\mathbf{R}) &= \int \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_n) |T(-\mathbf{k}) + (q_r(\mathbf{R}) + iq_i(\mathbf{R})) * t(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})|^2 d\mathbf{k} \\
 &= |T(-\mathbf{k}_n) + (q_r(\mathbf{R}) + iq_i(\mathbf{R})) * t(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R})|^2 \\
 &= 1 \\
 &\quad + q'(\mathbf{R}) * t(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R}) T^*(-\mathbf{k}_n) \\
 &\quad + q'^*(\mathbf{R}) * t^*(\mathbf{R}) \exp(2\pi i \mathbf{k}_n \cdot \mathbf{R}) T(-\mathbf{k}_n) \\
 &\quad + N(\mathbf{R})
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

このように、第1項がバックグラウンド、第2・3項が線形結像成分、第4項が非線形結像成分となる。詳しくは3章の3-3節で記述するが、軸上明視野検出器の場合と同様に球面収差が補正された光学系での正焦点面の像を考えると第2・3項の透過関数 $q'(\mathbf{R})$ とその複素共役を畳み込む関数がそれぞれ異なり、透過関数の虚部は打ち消し合わない。そのため、電子線の位相の変化を表すのに必要な透過関数の虚部を軸外検出器で得た場合は正焦点面で残すことが出来る。さらに、第2・3項の透過関数の実部はともに+で虚部はそれぞれ+、-の符号を持つので、透過関数の実部と虚部の情報を選別できる。もちろん非線形結像成分が残っているが、軸外明視野像では次章で示す円環絞りとフーリエ空間でのフィルタリングにより非線形像成分が除去することが出来、透過関数の実部と虚部の再生が可能となる。

(2.22)式から環状明視野像のコントラストについても考えることが出来る。環

状明視野検出器は、複数の軸外明視野検出器を環状に配置し、すべての信号を足し合わせたものに等しい。簡単のために1次元的に考えると(2.22)式とは光軸に対称にある検出器との和になる。この場合、像強度中の透過関数の虚部の符号が逆転するので、その和を取ると結果的に透過関数の実部のみしか強度像中に残らないことを示している。このように、正焦点では環状明視野像は位相コントラストを示すことはない。近年報告されている環状明視野像による結晶中の軽元素カラムの観察例[12-17]は主に、試料中での透過関数の実部の変化や電子線の振幅変化によりコントラストがつくことを示している。

2-3 部分コヒーレンスの影響

前節では電子銃の光源サイズが無限小で尚且つ電子銃から放出される電子のエネルギー拡がりがない完全コヒーレント状態での仮定のもと走査透過電子顕微鏡の結像を説明した。しかし実際には、光源サイズは有限であり放出される電子のエネルギーには揺らぎがある。さらに、磁界レンズに流れる電流も、その電源のリップルなどによって揺らぎを持つ。これらは、電子線のコヒーレンスの低下をもたらす。そのため、このような部分コヒーレンスが像にどのような影響を与えるかについて本節では述べる。

2-3-1 光源サイズの影響

電子顕微鏡に用いられる電子銃は熱電子放出、ショットキー放出及び電界放出型の電子銃が用いられる。その中でも、電界放出型電子銃(FEG)は光源サイズが一般に数 nm 程度[55,56]ととても小さい。さらに、他の電子銃と比べて真空中に放出される電子のエネルギーの幅は小さく、電子波の干渉性がとても高いので高空間分解能・高エネルギー分解能観察用電子銃として普及してきている。図 2.2 に示すのが FEG のチップの先端とその仮想光源の模式図である。FEG のチップ内の見かけ上の光源が仮想光源であり、これが FEG の光源サイズになる。仮想光源の大きさはチップ形状などにもよるが、電子銃の特性は光源サイズを含めて電子銃の輝度 β という形で表される。そのため、有限な光源サイズは、電

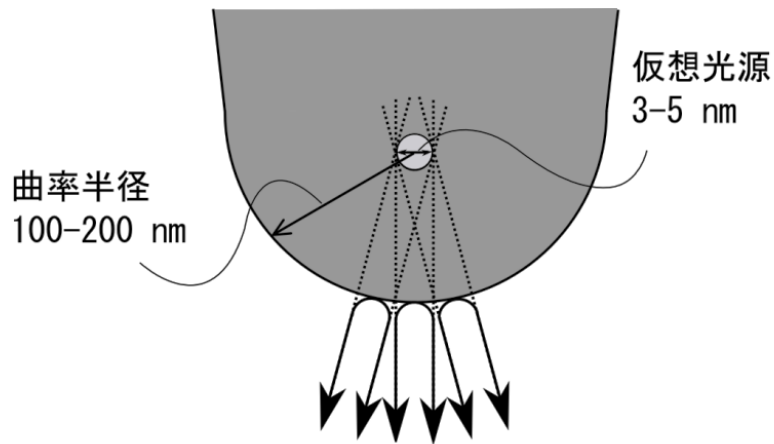


図 2.2 FEG のチップ先端の模式図と見かけ上の光源サイズ

子銃の輝度 β と照射角 α_p 、プローブ電流 I_p がわかれば試料面上で幾何的に次のように見積もることが出来る[55]。

$$d_{geo} = \frac{2}{\pi\alpha_p} \sqrt{\frac{I_p}{\beta}} \quad (2.23)$$

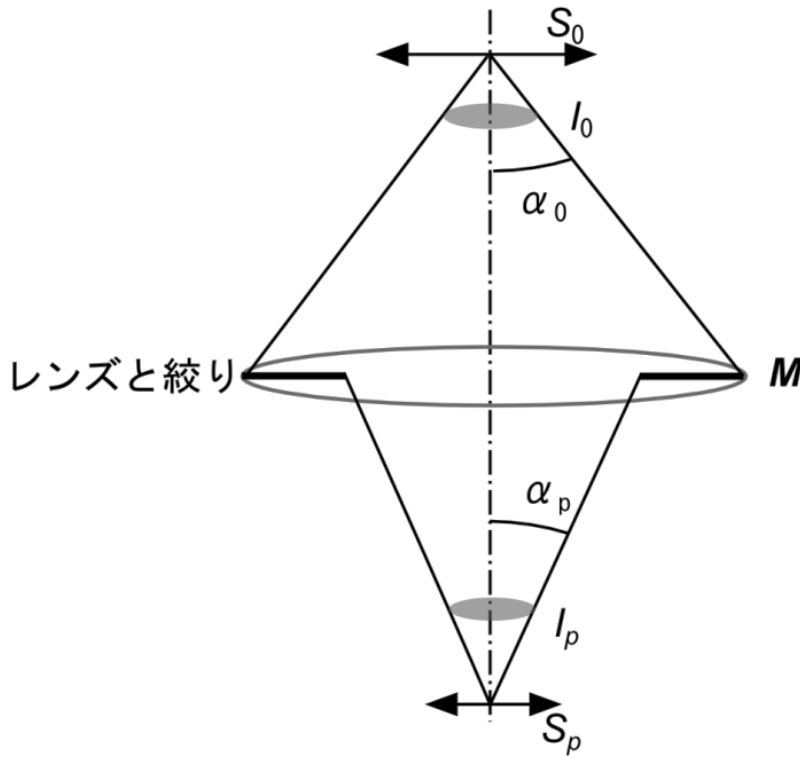


図 2.3 STEM における照射系の光源サイズとプローブサイズの関係

STEM のプローブを作る電子源から試料面までの光学系は図 2.3 に示すように M 倍の縮小系($M < 1$)で、光源が縮小されてプローブを作る。縮小光学系でプローブを作れば、いくらでも試料面上のプローブサイズは小さく出来るように思えるが、以下の理由により実際には無限に小さくするのは難しい。

①試料面上での照射角 α_p は α_0/M で表されるので、光源 S_0 を縮小すると α_p は大きくなる。ただし、電子レンズは収差を持つので実際には α_p を無限大きくは出来ず、ある一定の角度に制限される。

②電子銃から放出される電流 I_0 は α_p を一定にすると S_0 を縮小すればするほど絞りによりカットされるため、 I_p は減少してしまう。現実には、信号対雑音比の点で像を観察するにはある程度のプローブ電流が必要である。(小さなプローブ電流の場合にはプローブの1ピクセルあたりの滞在時間である dwell time を長くすることで解決できるが走査透過電子顕微鏡は1ピクセルずつデータを取得していくので外乱や試料のドリフトを受けやすくなり高分解能像の取得が難しくなる。)

以上の理由から、輝度が不変である以上プローブサイズを無限に縮小することは困難である。従って、走査透過電子顕微鏡で適切なプローブ電流に設定した場合には、光源の大きさによる空間部分コヒーレンスの像に対する影響を無視することが出来ない。

有限な光源サイズの影響は、像強度の試料面上での光源サイズを畳み込むことで反映することが出来る[57,58]。光源サイズは一般に以下のようにガウス分布で与えられる。

$$S(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_s} \exp\left(-\frac{\mathbf{R}^2}{2\sigma_s^2}\right) \quad (2.24)$$

ここで、標準偏差 σ_s は、(2.23)式を半値全幅とすれば $\sigma_s^2 = d_{geo}^2 / 8 \ln 2$ の関係により試料面上での光源サイズと関連付けることが出来る。そして、STEM の無限小の光源サイズの場合の像強度 $i(\mathbf{R})$ と $S(\mathbf{R})$ により

$$i_s(\mathbf{R}) = i(\mathbf{R}) * S(\mathbf{R}) \quad (2.25)$$

と表すことが出来る。ここで、(2.25)式中の*はコンボリューションを表す。この

ように、像強度に対する光源サイズの影響は、有限な光源径の場合には像の持つ高周波成分を消すことになるので分解能の低下をもたらす。

2-3-2 フォーカス拡がりの影響

図 2.4 に示すように電子の持つエネルギーによって、磁界レンズの焦点距離が変化する。図 2.4 の破線で示されているのは、ある電子のエネルギーに対してわずかに増減している場合の光線で、電子のエネルギーが減少すると強く曲げられるためにオーバーフォーカスの状態になり、電子のエネルギーが増加すると弱く曲げられるのでアンダーフォーカスの状態になる。このように、焦点はある拡がりを持つことになる。このエネルギー幅によるフォーカス変化はデフォーカス拡がりと呼ばれ、 Δ として次のように表される。

$$\Delta = C_c \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2} \quad (2.26)$$

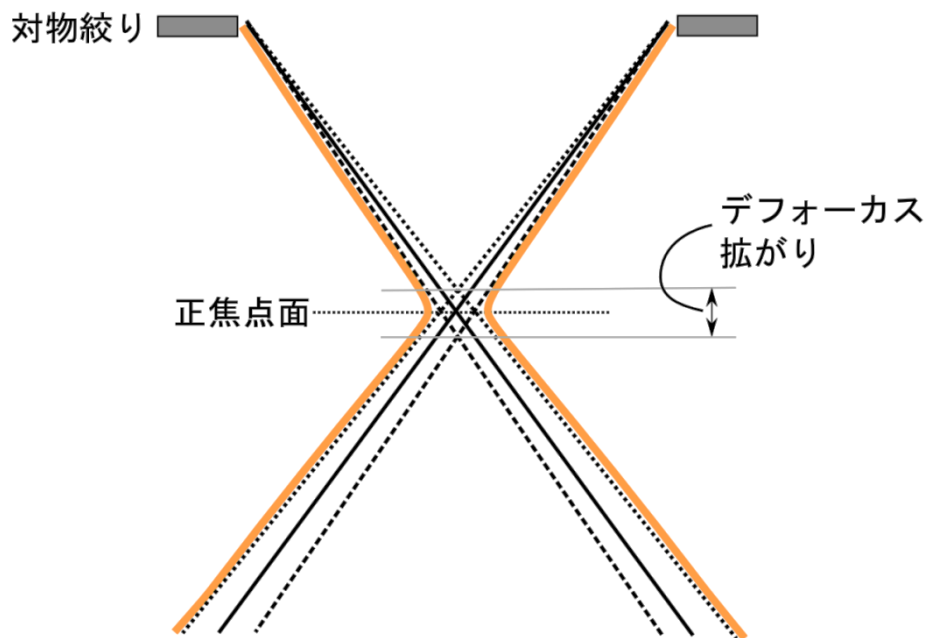


図 2.4 電子が持つエネルギーの違いによるエネルギー拡がり

ここで、 C_c は色収差係数、 ΔE は電子源で生じるエネルギー拡がり、 E は電子線のエネルギー、 I が磁界レンズの励磁電流で ΔI は励磁電流の変動量である。STEMではデフォーカス拡がりとは試料面上でのプローブサイズの増加につながる。この影響を色収差と呼ぶ。色収差によるプローブサイズの増分 d_c は照射半角 α_p を用いて次のように表される。

$$d_c = \Delta \cdot \alpha_p \quad (2.27)$$

電子のエネルギーの違いによる焦点の変化はプローブサイズを増加させるので、像のボケにつながるが、(2.27)式より照射半角を小さくすると角度に比例して色収差の影響を減少させることが出来る。これは、図 2.5 に示すように照射半角が小さくなると焦点深度が深くなるために相対的にデフォーカス拡がりの影響を低減することが出来ることを意味している。しかしながら、照射角を小さくすると波の回折の効果によりプローブサイズが増大するので分解能は低下してしまう。そのため、通常は回折の効果とデフォーカス拡がりの効果、さらに試料面上の光源サイズを考慮してプローブサイズが最小となるように絞り角や電流量を求める。

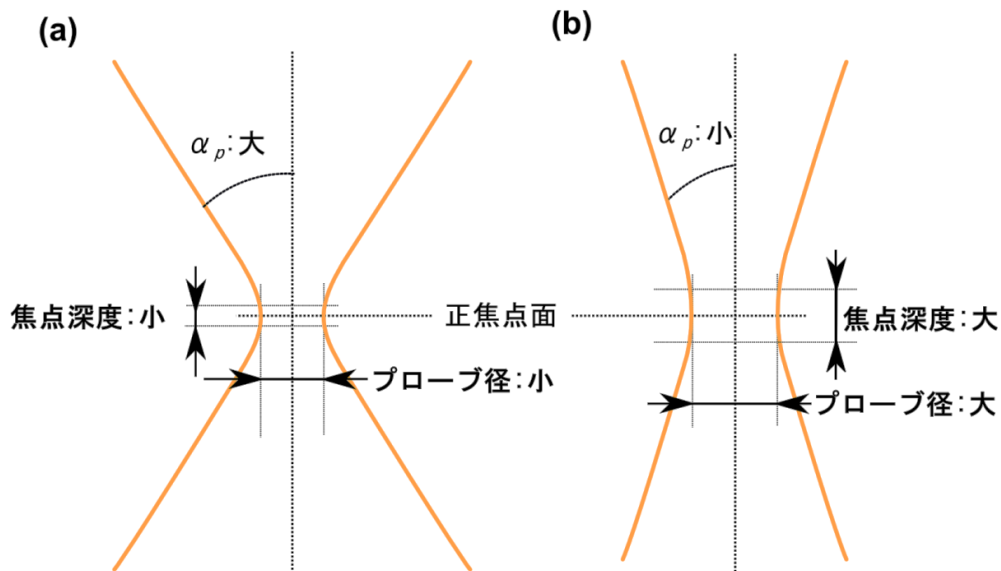


図 2.5 照射角の違いによる焦点深度拡大の効果：

(a) 大きな絞りをを用いた場合

(b) 小さな絞りをを用いた場合

デフォーカス拡がりの効果は、焦点が異なる像が重ね合わせることになるので、強度像に反映させるためには、以下のように(2.25)式をデフォーカス量 Δf に関して積分してやれば良い[59]。

$$i_{df}(\mathbf{R}) = \int i_s(\mathbf{R}, \Delta f) \frac{dP(\Delta f)}{d\Delta f} d\Delta f \quad (2.28)$$

ここで、 $dP(\Delta f)/d\Delta f$ は Δf の確率密度関数であり、一般にガウス分布と仮定され、

$$\frac{dP(\Delta f)}{d\Delta f} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{df}} \exp\left(-\frac{(\Delta f - \Delta f_0)^2}{2\sigma_{df}^2}\right) \quad (2.29)$$

となる。この時、標準偏差 σ_{df} は $\sigma_{df}^2 = \Delta^2/8\ln 2$ の関係によりデフォーカス拡がりに関連付けることが出来る。

ここで、電子銃を FEG と仮定してデフォーカス拡がりを見積もる。エネルギー拡がり是一般に 0.2-0.7 eV、 C_c は数 mm である[55]。 $\Delta E/E = 0.5 \text{ eV} / 200 \text{ keV}$ 、 $C_c = 1.5 \text{ mm}$ 、 $\Delta/I = 10^{-6}$ とすると、デフォーカス拡がりはおおよそ $\pm 2.5 \text{ nm}$ となる。従って、デフォーカス拡がりの影響を無視できるようになるには $\pm 2.5 \text{ nm}$ よりも十分に広い焦点深度が必要になる。

2-4 結言

本章では、STEM の 2 次元結像理論により完全コヒーレンス状態での様々な検出器からの像強度についての特性を述べた。正焦点面で観察される像では試料を直接透過する電子で構成される透過ディスク内の光軸上以外のポジションに検出器を置くことで試料の透過関数の虚部が強度像に含まれることが示された。また、電子銃の光源サイズとデフォーカス拡がりにより起因する部分コヒーレンスの像強度に対する影響を述べた。有限な光源サイズを持つ場合にはその影響は試料面上での大きさに換算されてから像強度に畳み込むことで反映され、デフォーカス拡がりには像強度にデフォーカスの影響を受けた像を重ねることによって反映されることを示した。

第3章 環状明視野位相法

3-1 緒言

走査透過電子顕微鏡(STEM)に用いられる検出器は電子波の強度を記録する。そのため、そのままでは電子波の位相を表すことが出来ない。位相を再生する手法は、透過電子顕微鏡(TEM)では位相板を用いる結像法[26]や電子線ホログラフイー[30,60]、デフォーカス・チルトシリーズを用いる画像処理法[40-45,61]などが知られている。これらの手法は相反性[21-23]に基づけば STEM にすべてが適用可能である。STEM は走査信号と同期して検出信号より像を作るので、データの取得は逐次処理となる。そのため、CCD カメラなどで像を得る TEM の場合と比べ観察領域の強度を並列に取得することが出来ないが、走査位置一点から様々な方位に散乱する透過電子を分割型の検出器により並列に取得が可能である。この STEM の特徴から、異なる散乱方位角を持つ電子を捉える検出器を用いて位相再生[46,47]が行われているが、その適用範囲は電子線の位相のみをずらす試料(弱位相物体)に限られていた。生田ら[49]は、この課題を克服するため円環紋りとそれに対応する円環状に分割した検出器を用いた位相再生法である円環明視野位相(ABFP)法を新たに提案している。

そこで、本章では上記の手法の原理[62]について説明する。はじめに、本手法の光学系と波面再生のプロセスの概要を説明する。さらに、前章で求めた軸外明視野検出器の像のフーリエスペクトルより波面を再生する方法の詳細を説明する。そして、検出器が有限な大きさを持つ場合の影響及び再生した位相像に対する円環紋りの影響について議論し、フィルタリングの最適化について検討する。

3-2 環状明視野位相法の概要

図 3.1(a)に示すのが ABFP 法の光学系の模式図である。本手法では、まず対物レンズで試料面上に収束させる電子線プローブを円環紋りにより中空にする。

円環絞りにより形成されたホロコーンプローブをスキャンコイルにより試料面上で走査する。透過した電子は試料下方にある検出器により捉えられる。本手法では図 3.1(b)に示すように、分割検出器を円環状に配置する。このとき、試料を直接透過する電子の検出器面上での分布が円環絞りの形と一致するように投影レンズを用いて調整する。そのため、図 3.1(a)に示すようにホロコーンプローブの最大照射半角 α_1 と最小照射半角 α_2 は環状アレイ検出器の最大検出角 β_1 と最小検出角 β_2 と一致する。環状アレイ検出器で捉えられた電子は電気信号に変換され、走査信号と同期してパーソナルコンピュータ(PC)に取り込まれ、検出器の分割数に対応する複数枚の像が取得される。

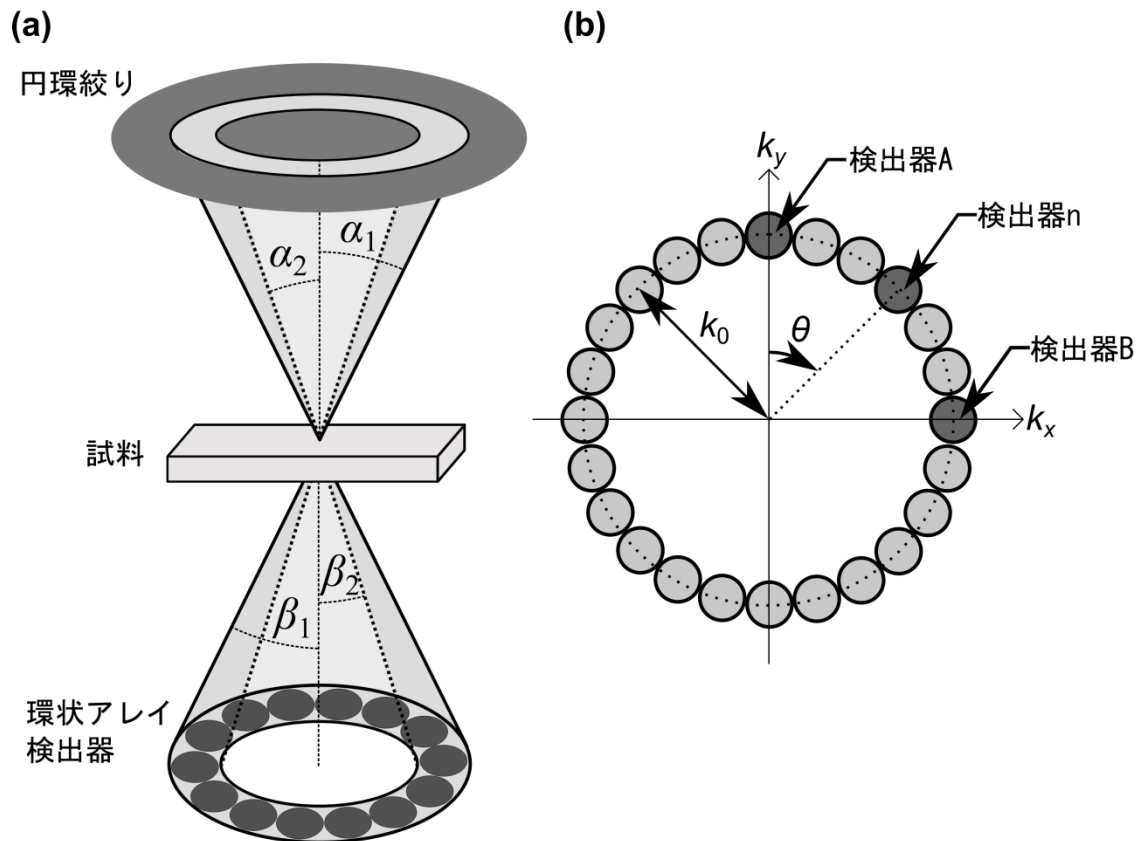


図 3.1 (a) 環状明視野位相法の光学系の模式図と (b) 検出器面上での環状アレイ検出器を用いた検出領域の分割の一例

試料の透過関数 $q(\mathbf{r})$ は図 3.2 に示す画像処理によって再生される。その手順は以下の通りである。環状アレイ検出器で得られた複数枚の像をそれぞれフーリエ変換する。像のスペクトル中の 8 の字状に分布する線形結像成分は 8 の字フィルターを適用することで抽出する。その時、このフィルターは検出器の位置に従って回転させる。この回転角 θ はプローブの走査方向と検出器の位置の関係に依存する。具体的には、図 3.1(b) の k_y 軸上にある検出器 A で得た画像 A は、図 3.2 が示すように 8 の字の帯域を抽出するフィルターが掛け算される。画像 B は検出器 A に対して 90° 回転している検出器 B により取得されるためにフィルターも 90° 回転させる。透過関数の実部を再生するには単純に 8 の字フィルターを各スペクトルに対して適用するだけで良い。一方で、透過関数の虚部を再生するには、8 の字フィルターの片方のリングの係数に虚数 i 、もう片方に $-i$ としなければならない。そして最後に、フィルタリング後のスペクトルをすべて足し合わせ、逆フーリエ変換することで透過関数の実部あるいは虚部が再生される。

弱位相物体近似を適用できる試料を仮定した場合、電子線の回折などにより絞りに電子線が吸収されるコントラストを表す振幅像 $i_{Amp}(\mathbf{r})$ と、透過波と散乱波の位相差を表す位相像 $i_{phase}(\mathbf{r})$ は、直接再生した透過関数の実部 $q_r(\mathbf{r})$ と虚部 $q_i(\mathbf{r})$ がそれぞれ対応する。厚い試料の場合には、振幅像と位相像は以下のように求めることが出来る。

$$i_{Amp}(\mathbf{r}) = [\{q_r(\mathbf{r})\}^2 + \{q_i(\mathbf{r})\}^2]^{1/2} \quad (3.1)$$

$$i_{phase}(\mathbf{r}) = \tan^{-1} \left\{ \frac{q_i(\mathbf{r})}{q_r(\mathbf{r})} \right\} \quad (3.2)$$

通常の軸上明視野像では、最大空間周波数は照射半角で決定されるが、円環明視野位相法は検出器を透過ディスクの端に置くので照射全角で決定される。つまり、伝達される情報の最大空間周波数は約 $2|\mathbf{k}_0|$ に拡張される。ここで、本手法の $|\mathbf{k}_0|$ は照射半角の外角と内角の中心で表され、

$$|\mathbf{k}_0| = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2\lambda} = \frac{\beta_1 + \beta_2}{2\lambda} \quad (3.3)$$

になる。また、フィルタリング後のスペクトルを積算する際、隙間なく最大周波数 $\sim 2|k_0|$ までを埋めるためには最適なフィルターの幅を決定する必要がある。この詳細について3-5節に記述する。

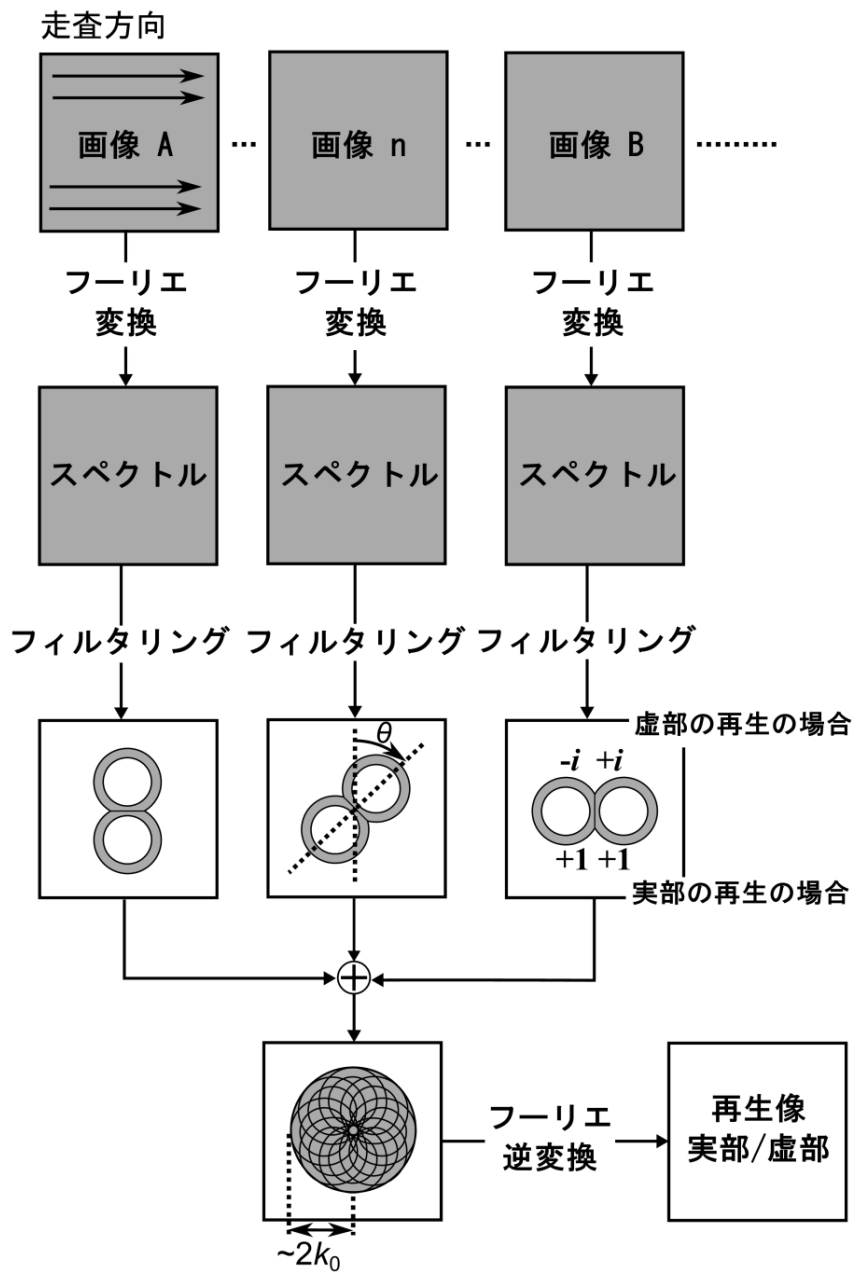


図 3.2 環状明視野位相法による波面再生の手順

3-3 8の字フィルタリングによる波面再生の原理

図 3.3 は軸上検出器と軸外検出器のそれぞれが捉えることが出来る最大の散乱波を説明するための模式図である。試料が弱位相物体とすれば、3つの結像成分のバックグラウンド・線形結像成分・非線形結像成分のうち、その像コントラストは線形結像成分のみで考えることが出来る。そのため、絞りの形状は波面再生に影響しないので、軸上・軸外検出器を比較するために通常の円孔絞りの場合をここでは考える。図 3.3(a)に示すように軸上検出器で、捉えるできる波の散乱ベクトルは最大で $\pm \mathbf{g}$ となる。明視野像の線形結像成分は試料を透過する波と散乱する波の干渉によりコントラストがつくので、軸上検出器で得た強度像をフーリエ変換すると、図 3.3(c)のように像のスペクトル中に散乱ベクトルに対応する空間周波数ベクトルとして表すことが出来る。ここでは、散乱ベクトルと空間周波数ベクトルは共に \mathbf{g} で表す。像強度のフーリエ変換であるために、このスペクトル中には $+\mathbf{g}$, $-\mathbf{g}$ のそれぞれの複素共役 $+\mathbf{g}^*$, $-\mathbf{g}^*$ を含む。そのため、試料を弱位相物体と考えるとそれぞれが打ち消し合ってしまう。円孔絞りの場合は、 \mathbf{g} ベクトル以外の \mathbf{g} よりも散乱角が小さい波の散乱ベクトルも存在するので、図 3.3(c)に示すようにスペクトル中では絞りの形を反映する円状の分布となり、円内の空間周波数ベクトルが持つ成分も同様に複素共役により打ち消される。図 3.3(b)に示すように検出器を軸外に置いた場合では、軸上の検出器の場合と比べて最大で $+2\mathbf{g}$ に散乱する波を捉えることが出来る。一方で、逆方向に散乱される波の散乱ベクトル $-2\mathbf{g}$ を捉えない。軸上の検出器の場合と同じように像強度をフーリエ変換すると、図 3.3(d)に示すように $+2\mathbf{g}$ とその複素共役のみがスペクトル中に含まれる。そのため、散乱波が持つ情報を保持できる。この軸外検出器が捉えることが出来る波の散乱ベクトルは常に $+$ 方向で、その方向によって散乱ベクトルの量に偏りがあるために、スペクトル中では図 3.3(d)のように2つの円として現れる。ここで、2つ円の持つベクトルは異なり、それぞれ空間周波数ベクトルとその複素共役である。このように、軸外検出器を用いることで散乱波が持つ情報を残しつつ分解能も最大で2倍にすることが出来る。

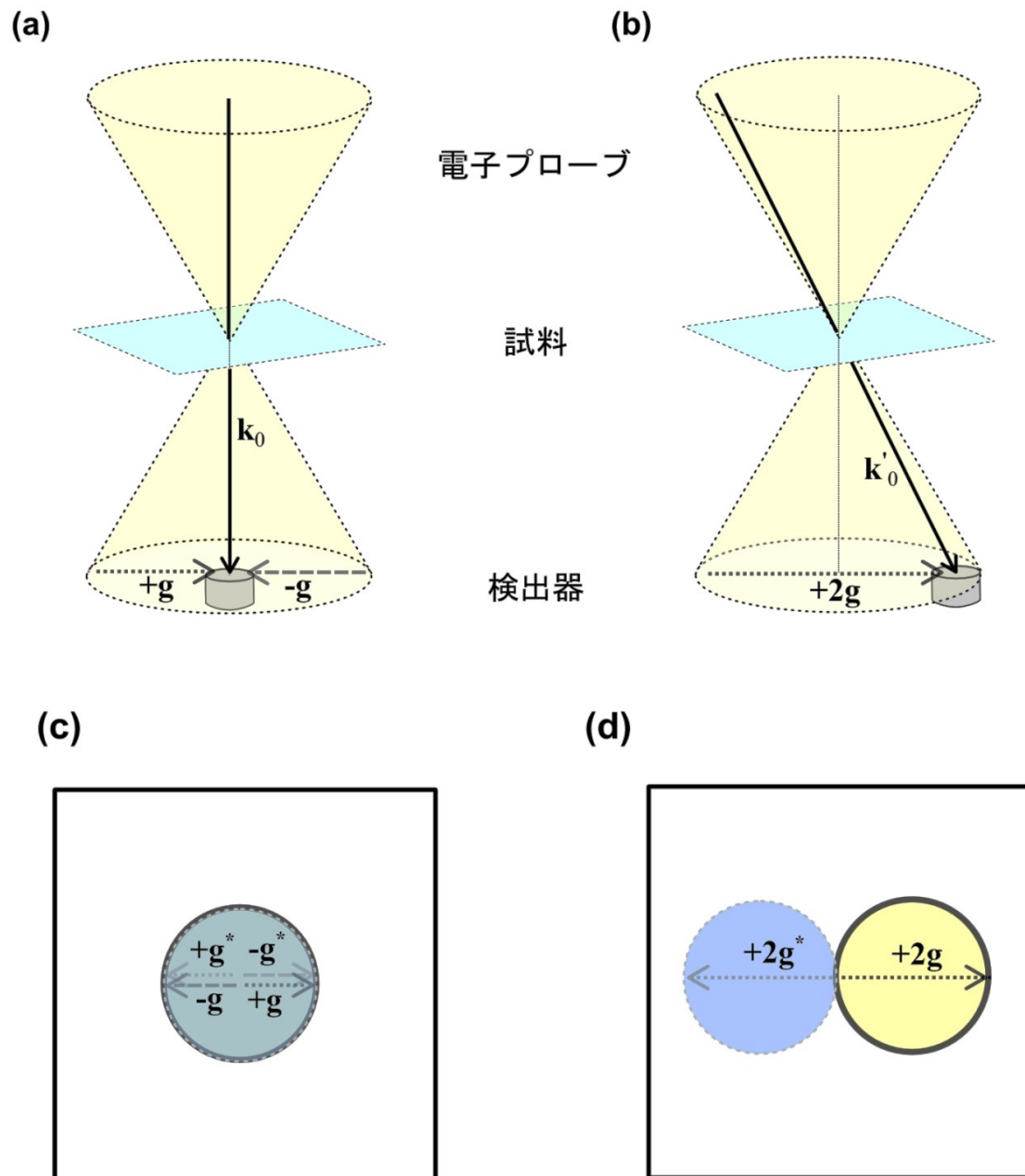


図 3.3 検出器の配置による像スペクトルの変化：

(a) (c) 軸上検出器の場合

(b) (d) 軸外検出器の場合

軸外検出器の像のスペクトル I_n は、(2.22)式を \mathbf{R} に対してのフーリエ変換することで次のように表すことが出来る。

$$\begin{aligned}
 I_n(\mathbf{k}') = & \delta(\mathbf{k}') \\
 & + Q'(\mathbf{k}')T(\mathbf{k}' - \mathbf{k}_n)T^*(-\mathbf{k}_n) \\
 & + Q'^*(\mathbf{k}')T^*(\mathbf{k}' + \mathbf{k}_n)T(-\mathbf{k}_n) \\
 & + N(\mathbf{k}')
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

ここで、検出器面の逆空間と区別するために強度像のフーリエ空間の変数として空間周波数ベクトル \mathbf{k}' を新たに用いた。無収差の光学系を考えた時、 $T(\mathbf{k}')$ は単純に対物絞りの形状を表す関数となる。(3.4)式の第2・3項は透過関数 $q'(\mathbf{r})$ のフーリエ変換である $Q'(\mathbf{k}')$ を含む線形結像成分が $T(\mathbf{k}')$ の領域に分布し、その $T(\mathbf{k}')$ が中心からそれぞれ $\pm \mathbf{k}_n$ だけ移動していることを意味している。従って、(3.4)式により図 3.3(d)を正確に表すと図 3.4(a)のようになる。ここで、非線形結像成分 $N(\mathbf{k}')$ は散乱波同士の干渉であるのでスペクトル中に広く分布することになる。川崎[63]の TEM での3次元結像理論に基づく解析によれば、非線形結像成分の分布は電子線の入射方位によらず常に一定に対物絞りの大きさの2倍の大きさを取り得る。TEM と STEM の相反性によれば、軸外検出器の場合でも絞りの大きさの2倍の周波数まで取り得るので、(3.4)式の第4項の非線形結像成分は図 3.4(a)のように広く分布することになる。

試料の透過関数 $q'(\mathbf{r})$ の位相を再生するためには線形結像成分のみを抽出してやる必要がある。軸外検出器を使った強度像のフーリエスペクトルは図 3.4(a)が示すように非線形結像成分が面内に広く分布する。もちろん、線形結像成分上にも存在することとなる。そのため、この影響を出来るだけ低減するために、図 3.4(b)(c)に示すような8の字状のバンドパスフィルターを実部と虚部を再生するのに用いる。このように、8の字部分を抽出してやれば図 3.4(a)の点線で示した2つの円を抽出することが可能である。この円は色消し円と呼ばれるもので、試料を直接透過する波が光軸となす傾斜角と等しい角度で散乱された波の干渉の成分であり、回転対称に作用する収差に対しては事実上無収差の状態となる領域である[51]。図 3.4(b)に示した、 Q' の実部を再生するフィルターは抽出する領域の係数を+1としている。これは、 Q' とその複素共役の実部は(3.4)式に

示す

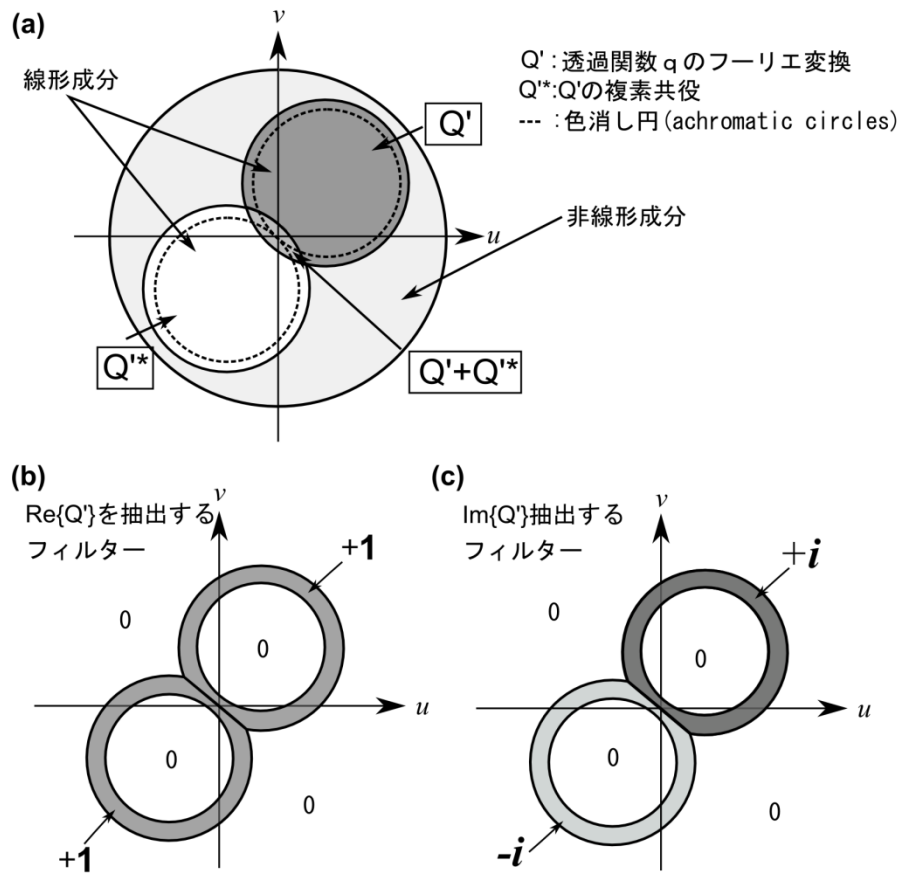


図 3.4 軸外検出器で得た像のフーリエスペクトルと 8 の字フィルター :

- (a) 軸外検出器の像のフーリエ空間における各成分の分布
- (b) 透過関数の実部を抽出する 8 の字フィルター
- (c) 透過関数の虚部を抽出する 8 の字フィルター

ように常に符号が $+1$ となるからである。

一方、図 3.4(c)の、虚部を再生するフィルターはその係数をそれぞれリングに対して虚数の $+i$ と $-i$ にしている。これは Q' の虚部を再生するには(3.4)式の線形結像成分の $\text{Im}\{Q'\}$ の伝達関数を $+1$ にする必要があるためである。ただし、1つの軸外検出器では 8 の字フィルタリングを施すとすべての空間周波数の成分を等方的に含むことが出来ない。そのため、図 3.1(a)に示したように円環状に軸外検出器を配置する必要がある。透過関数の実部の再生する時、ある検出器の像を 8 の字フィルタリングしたスペクトルと、光軸に対称に配置された検出器

の像のフィルタリング後のスペクトルを足すことにより、異なる符号を持つ透過関数の虚部の成分は打ち消される。一方、透過関数の虚部の再生では、8 の字フィルターの係数に $+i, -i$ が掛けられることで、透過関数の実部だった成分が異なる符号を持つことになる。そのため、ある検出器の像を虚部再生用の 8 の字フィルタリングしたスペクトルと、対称に配置された検出器の像のフィルタリング後のスペクトルを足すことにより、透過関数の実部だった成分が打ち消される。そのため、フィルタリング後は透過関数の実部と虚部がそれぞれ独立に再生される。

ここまでは無限に小さい検出器を考えてきたが、実際には検出器の大きさは有限であり、その影響を評価する必要がある。STEM では、検出面の或る領域の強度を検出器により選択し、その和を像の 1 ピクセルの強度とする。つまり、大きさを持つ検出器は微小な検出器の集合と考えることが出来る。また、検出面上のどの位置に検出器を置いても電子線と試料の相互作用の結果である透過関数 $q'(\mathbf{r})$ は変化せず、伝達関数が変わるだけである。そのため、有限の大きさを持つ検出器では微小検出器の集合として表すことができる。

ここで、線形結像成分の伝達関数を $TF(\mathbf{k}')$ とすると、検出面上を微小領域に分割し、その領域の線形結像成分を積算することで簡単に求めることが出来る。さらに、透過関数の実部と虚部に対して伝達関数がそれぞれ定義できるので(3.4)式より、それぞれ以下の形となる。

$$TF_r(\mathbf{k}', \mathbf{k}_n) = \int_{\mathbf{k}_n - \delta \mathbf{k}}^{\mathbf{k}_n + \delta \mathbf{k}} T(\mathbf{k}' - \mathbf{k}_n) T^*(-\mathbf{k}_n) + T^*(\mathbf{k}' + \mathbf{k}_n) T(-\mathbf{k}_n) d\mathbf{k}_n \quad (3.5)$$

$$TF_i(\mathbf{k}', \mathbf{k}_n) = \int_{\mathbf{k}_n - \delta \mathbf{k}}^{\mathbf{k}_n + \delta \mathbf{k}} T(\mathbf{k}' - \mathbf{k}_n) T^*(-\mathbf{k}_n) - T^*(\mathbf{k}' + \mathbf{k}_n) T(-\mathbf{k}_n) d\mathbf{k}_n \quad (3.6)$$

表 3.1 図 3.5 の計算条件(加速電圧の 200kV)

検出器	照射半角	検出角の中心 \mathbf{k}_n	検出器の半径 $ \delta \mathbf{k} $
(a)	15.4- 20 mrad	17.7 mrad	0.1 mrad (1 ピクセルで計算)
(b)	15.4- 20 mrad	17.7 mrad	2.3 mrad

ここで、 k_n が第 n 番目の検出器の中心、 $|\delta k|$ は検出器の半径を表す。円環絞りを
用いた無収差の光学系を仮定して、(3.6)式を用いて電子のエネルギーが 200 keV
の時、検出器が微小な場合と有限な大きさを持つ場合の虚部の伝達関数を計算
する。ここで、計算の条件を表 3.1 に示す。図 3.5 が (3.6) 式の伝達関数の計
算結果であり、軸外検出器の線形結像成分の伝達関数は 2 つのリング状分布と
なる。また、それぞれのリングが逆符号を持つので、白がプラス、黒がマイナ
スで表している。どちらの検出器の場合でも符号の境目がリングのシフト方向
に垂直である。このようにリング境目は検出器の決定ポジションがわかれば容
易である。微小な検出器でも有限の検出器でも 2 つのリングが重なりあうフー
リエ空間の原点付近では透過関数の虚部の情報は伝達できない。この伝達しな
い領域は、照射半角と検出角の中心で決まり、この場合は空間周波数では約 1
 nm^{-1} となる。一方で、微小な検出器(図 3.5(a))の場合はリングのエッジは鋭くな
っているのに対して有限な検出器(図 3.5(b))ではそのエッジはなだらかになっ
ている。このように、微小な検出器と大きさを持つ検出器は伝達関数の分布に
わずかな差があるが、2 つのリングが異なる符号を持つ特徴は一致する。そのた
め、微小な検出器を仮定して、(3.4)式から導出された 8 の字フィルターは、有限
な大きさを持つ検出器で得られた像スペクトルに対しても同様に適用でき、波
面再生に用いることが出来る。

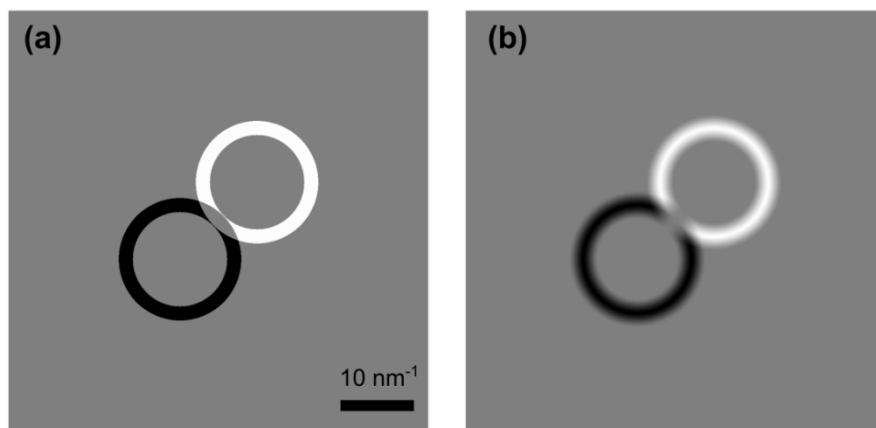


図 3.5 円環絞りをを用いた場合の線形成分の虚部に対する伝達関数の分布：

- (a) 微小の大きさの検出器の用いた場合
- (b) 有限の大きさの検出器を用いた場合

3-4 円環絞りの効果

本手法では図 3.1(a)に示すように円環絞りをを用いてホロコーンプローブを作る。本節では本手法の再生像において円環絞りがどのような影響を与えるかを議論する。

3-4-1 非線形結像成分の低減

図 3.6(a)(b)が、円孔状の絞りと円環状の絞りをを用いた場合の軸外検出器が捉えることが出来る透過波と回折波の分布の示す模式図である。このように、検出器面上では透過波で構成される透過ディスク(リング)と回折波で構成される回折ディスク(リング)が重なりあった収束電子線回折(CBED)のパターンが現れる。図 3.6(c)は、円孔絞りをを用いた検出器面上での透過ディスクと3つの回折ディスクの一部が、軸外検出器により捉えられる場合を示している。STEM のプローブは様々な方向から来る平面波の足し合わせと考えることが出来るので、ある特定方向の平面波に注目することが出来、円孔絞りの時に検出器に入る波は、透過波 \mathbf{k}_0 と回折波 $\mathbf{k}_1+\mathbf{g}_1$ と $\mathbf{k}_2+\mathbf{g}_2$, $\mathbf{k}_3+\mathbf{g}_3$ となる。一方で、円環絞りをを用いた場合(図 3.6(b))では、図 3.6 (d)が示すように透過波の分布と回折波の分布は、検出器面上ではディスク状ではなくリング状になるため検出器に入る波は、透過波 \mathbf{k}_0 と回折波 $\mathbf{k}_1+\mathbf{g}_1$, $\mathbf{k}_2+\mathbf{g}_2$ となる。このため、円環絞りをを用いれば、回折波が一つ少なくなり、波面再生に不必要な非線形結像成分となる回折波同士の干渉の組み合わせを減らすことが出来る。具体的には、円孔絞りと円環絞りの場合では、像スペクトル中で以下に列挙するような線形・非線形結像成分(空間周波数ベクトル)が存在する。

・円孔絞りの場合

線形結像成分： \mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2 , \mathbf{g}_3

非線形結像成分： $\mathbf{g}_{1+2}=\mathbf{g}_1+\mathbf{g}_2$, $\mathbf{g}_{1+3}=\mathbf{g}_1+\mathbf{g}_3$, $\mathbf{g}_{2+3}=\mathbf{g}_2+\mathbf{g}_3$

・円環絞りの場合

線形結像成分： g_1, g_2

非線形結像成分： $g_{1+2} = g_1 + g_2$

これを像スペクトルとして表したのが、図 3.6(e)(f)である。ここで、フィルタリングで抽出される線形結像成分は、図 3.6 (e) (f)中の灰色の領域である。円孔絞りの場合(図 3.6 (e))、非線形結像成分である g_{1+2} , g_{1+3} は灰色の領域には乗らないが、 g_{2+3} の成分はこの領域の上に乗ることになる。そのため、8 の字フィルタリングでは取り除くことが出来ない非線形結像成分が円孔絞りをを用いると、本手法で再生した像中に存在し得る。一方で、円環絞りの場合(図 3.6 (f))に示すように 90° 回転した 8 の字分布上には線形結像成分しかなく、非線形結像成分は存在しないことになる。もちろん、試料と電子線との相互作用で発生する回折波は多数あり、複数の回折波同士の干渉が考えられるために円環絞りで完璧に非線形結像成分が取り除けるわけではないが、円孔絞りの場合比べると非線形結像成分の低減が見込まれることがわかる。また、円環絞りをを用いた場合では像中に g_3 のフリッジは含まないが、(ただし、8 の字フィルタリングを施した場合は円孔の場合でも取り除かれてしまう) この散乱波は他の検出器が捉えるので最終的に ABFP 法で再生された像に含まれる。

弱位相物体近似が成立しない場合には、非線形結像成分の除去は試料の投影ポテンシャルを表すために非常に重要である。そのため、予め電子線の入射方位を円環絞りで限定することが非常に有効だといえる。

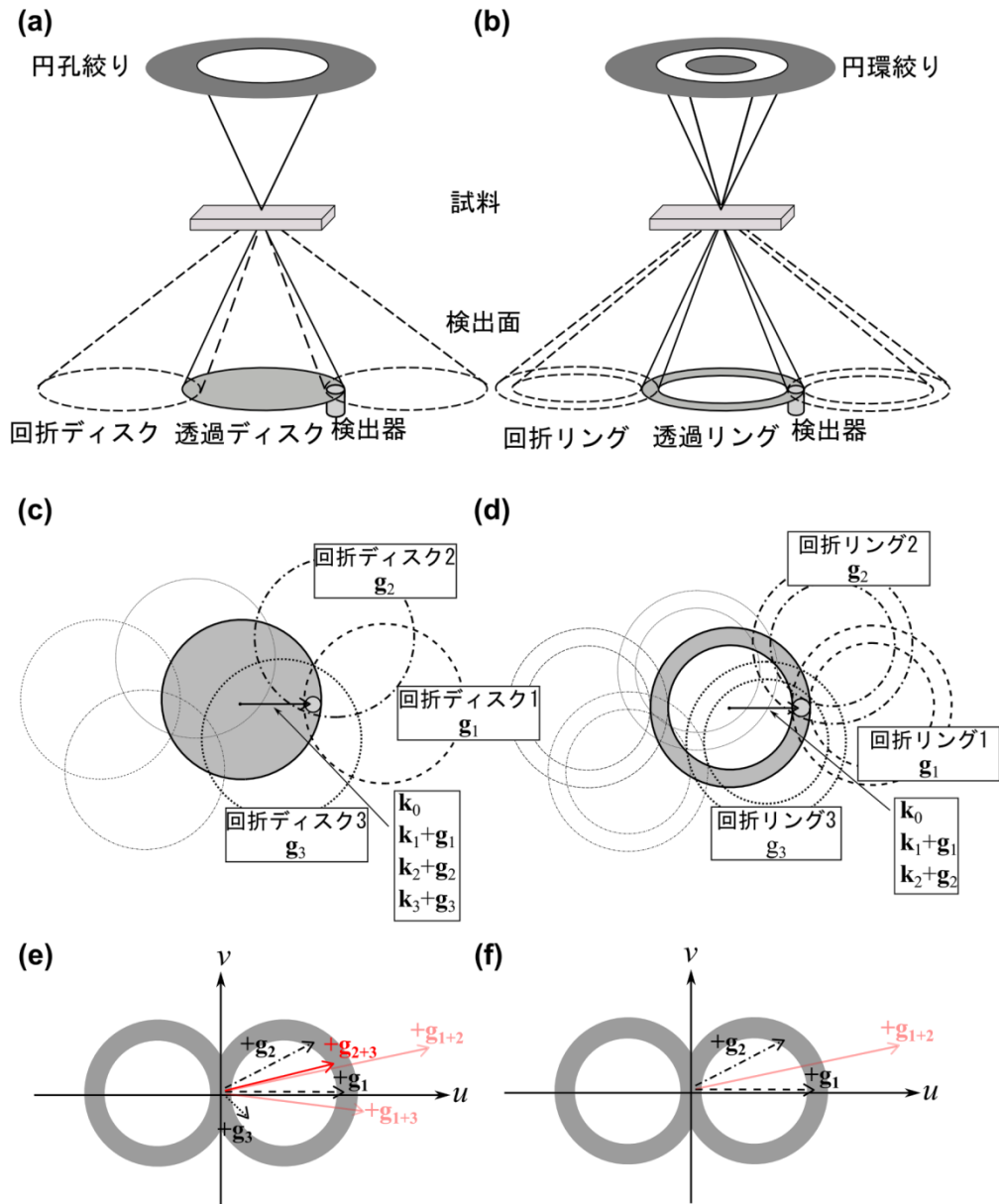


図 3.6 円孔・円環絞りを用いた場合の軸外検出器が捉え得る散乱波とそのスペクトル分布の関係：

- (a) 円孔絞り用いた場合の試料からの回折の模式図
- (b) 円環絞り用いた場合の試料からの回折の模式図
- (c) 円孔絞り用いた場合の CBED と軸外検出器
- (d) 円環絞り用いた場合の CBED と軸外検出器
- (e) 円孔絞り用いた場合の像のスペクトル分布
- (f) 円環絞り用いた場合の像のスペクトル分布

3-4-2 ホロコンプローブの分布と焦点深度

図 3.7 に円環絞りと円孔絞りによる規格化したプローブの強度分布を示す。プローブの強度分布の場合も像に対する光源サイズを影響と同様にガウス分布を畳み込むことによりその影響を反映させることが出来る[64]。ここでは、光源サイズをとして、半値幅(FWHM)が 0.06 nm のガウス分布を畳み込んでいる。また、このプローブの強度分布の計算は、(2.1)式に基づいて絞りの形状をフーリエ変換することにより計算した。このとき、電子のエネルギー：200 keV、球面収差係数：0、デフォーカス量：0 と仮定し、円環絞りと円孔絞りの照射半角の最小値と最大値はそれぞれ 15.36–20 mrad 及び 0–20 mrad とした。この計算では 1 ピクセルあたりの解像度は 0.002 nm/pixel となり、それぞれのプローブの半値幅 (FWHM) を求めると 0.074 nm と 0.086 nm となる。川崎ら[65] の解析によれば円環絞りをを用いた場合、その内径／外径比を上げていくとわずかに、プローブサイズが小さくなることがわかっている。今回の条件では、どちらも最大の照射半角も同じであるにもかかわらず、上記の差が出るのはそのためである。また、図 3.7 を見ると円孔絞りの場合の強度分布はガウス分布になるのに対して、円環絞りの場合はローレンツ分布のような強度をとる。ピーク形状のすそ野が広いのは、中心のピークの周りにあるサイドピークがガウス分布を畳み込むことにより滑らかにつながった結果である。円環絞りをを用いた方が、サイドピークが強く現れるため図 3.7 のような、すそ野形状の差が生じる。像に対する影

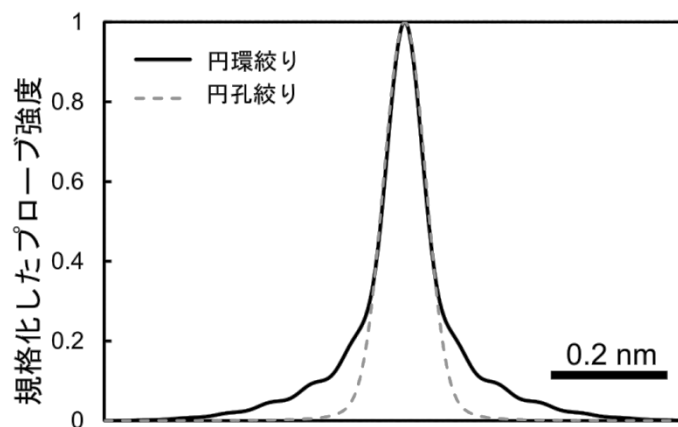


図 3.7 規格化した円環及び円孔絞りをを用いたプローブ強度の分布

響を考えた場合、ホロコーンプローブは像のバックグラウンドの増大をもたらすことにつながる。そのため、通常のプローブよりプローブサイズは小さくなるが、信号対バックグラウンド比も小さくなる。すなわち、結像に必要な信号量が減少することになる。しかしながら、プローブ電流量が十分あればこの減少は像に対してほとんど影響しないと予想される。

図 3.8 に示すのが、[001]入射のチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)の環状明視野(ABF)像のシミュレーション結果である。シミュレーションにはマルチスライス法[66,67]を用いた。図 3.8(a)–(c)は円環絞り(15.36–20mrad)、(d)–(f)は通常の円孔絞り(0–20 mrad)を用いて得られた像である。それぞれデフォーカス量を±2.5 nm、0nm と変化させている。この、±2.5 nm は、電子のエネルギー拡がり及び対物レンズの電流の揺らぎをから見積もられたデフォーカス拡がりに対応する。円環絞りを用いた ABF 像では、各原子カラムのコントラストが変わらないことがわかる。一方で、円孔絞りの場合は、各デフォーカス量で明らかに各原子カラムのコントラストが変わっていることがわかる。これは、円環絞りの内径 α と外径 β の比が大きくなると焦点深度が深くなるためである。プローブの焦点深度(Depth of focus: DF)は以下のように表すことができる[65]。

$$\text{DF} = 4 \times \left(0.44 \frac{\lambda}{\alpha^2 - \beta^2} \right) \quad (3.7)$$

ここで、 α が最大の照射半角、 β が最少の照射半角である。この式に、上記の条件を当てはめると円環絞りの DF は約±14 nm、円孔絞りの場合は約±5 nm となる。従って、デフォーカス拡がりに対して焦点深度が十分深ければ色収差による部分コヒーレンスの影響はほとんど無視できる。

ABFP 法では、(2.25)式のように強度像を光源径の大きさを畳み込まれた後にフィルタリング処理をするので、光源径による分解能の低下の影響は取り除くことが出来ず、ホロコーンプローブが再生像に与える影響は強度像での影響と同様である。そのため、円環絞りを用いた場合の ABFP 法による再生像は信号対雑音比及び信号対バックグラウンド比が円孔絞りの場合と比べて悪化する。しかしながら、8 の字フィルタリングにより、像スペクトル中に広く分布する雑音

の成分の大半をカットすることが出来き、信号量を増加させられる。そのため、再生像の像質は各検出器で得られる強度像よりも改善される。さらに、焦点深度が拡大するためにデフォーカス拡がりの効果は無視できるので、色収差の効果が低減され空間分解能が向上すると考えられる。

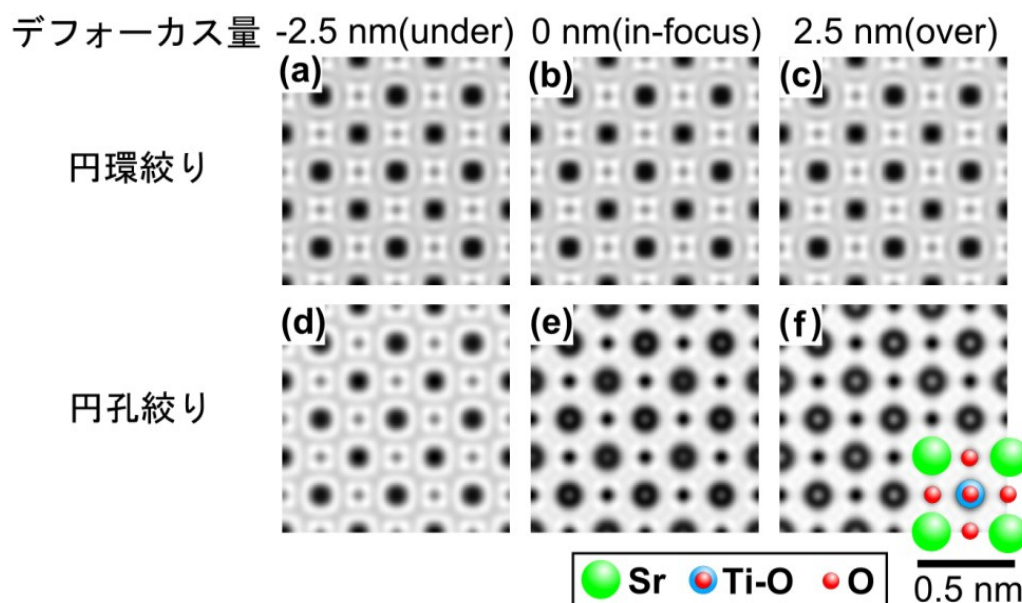


図 3.8 円環及び円孔絞りの場合のデフォーカス量が異なる場合の $\text{SrTiO}_3[001]$ の環状明視野像（計算像）

3-5 8 の字フィルターの最適化

3-3 節で示した通り、8 の字フィルターはバンドパスフィルターなのである。特定の周波数帯域の成分しか再生できない。そのため、環状に配置された検出器を用いて全方位に散乱した電子を捉える必要がある。しかしながら、フィルターの幅を適切に決めなければ情報が欠損し、再生像に対してアーティファクトをもたらす可能性がある。また、8 の字フィルターを重ねあわせると、低・高周波数成分に比べて中周波数成分が弱くなるという不均一な分布が生じる[51]。そのため、フィルターの強調係数も適切なものを選択する必要がある。そこで本節でフィルターの幅及び強調係数の決定法について述べる。

3-5-1 フィルター幅の決定法

環状アレイ検出器の場合には最大周波数帯域までをすべて埋めるような 8 の字フィルターの幅は以下のように簡単に決定できる。隣り合う 2 つの検出器から得た像のスペクトルをフィルタリングすることを考える。図 3.9(a)に示すのが半径 r のリングを持つ 2 つの隣り合う 8 の字フィルターである。図中では、フィルターの幅を無限小としている。図 3.9(a)の点 A と点 B は各 8 の字フィルターの片側円の中心である。この 2 点を結ぶ直線 AB は、点 A・B のなす角 θ と円の半径 r が与えられているので幾何の関係より、図 3.9(a)の直線 AB の延長線上にある w と一致する。この時、 w は隣接する 2 つのフィルターの隙間を埋めることが出来る幅である。従って、 w を点 A・B のなす角 θ と円の半径 r で表すと

$$w = 2r \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.8)$$

になる。さらに、環状アレイ検出器が n 個あるとすると、

$$\theta = \frac{2\pi}{n} \quad (3.9)$$

となるので、(3.9)式を(3.8)式に代入すると、以下のような検出器の数とフィルターの幅の関係を得る。

$$w = 2r \sin\left(\frac{\pi}{n}\right) \quad (3.10)$$

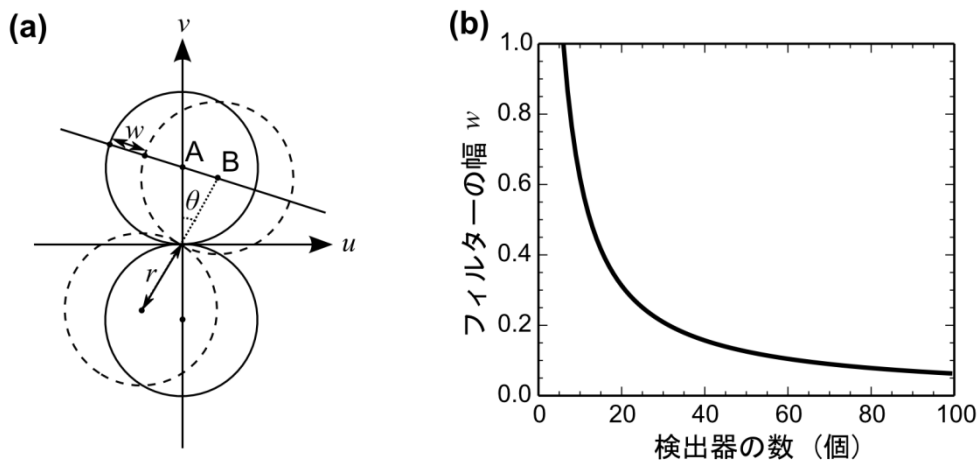


図 3.9 (a)隣り合う 8 の字フィルターの関係と (b) フィルターの幅と環状アレイ検出器の検出器数の関係

リングの半径 r で規格化した場合、 $w=1$ はリングの半径と一致する条件で、この時の検出器の数は6個である。検出器の数を6–100個までの(3.10)式をプロットしたグラフが図 3.9(b)である。図 3.9(b)が示すように検出器の数が増えれば増えるほどフィルターの幅を細くすることが出来るために非線形結像成分の高い除去効果が期待できる。一方で、検出器の数が増えるに伴い信号対雑音比が減少する。実際に、フィルターの幅を求める時は、 r は(3.3)式の $|k_0|$ となる。従って、 $|k_0|$ がわかれば(3.10)式によりフィルター幅を決定できる。

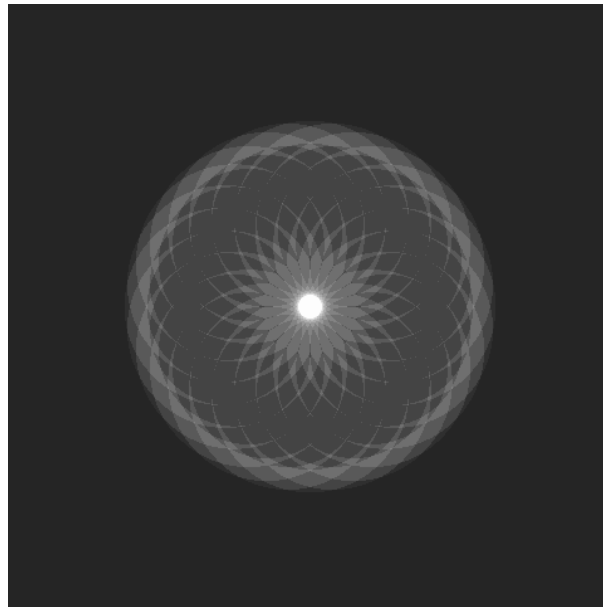


図 3.10 環状アレイ検出器が24個の場合のフィルター関数の和

3–5–2 中周波数成分の強調

図 3.10 に示すのが24個の検出器がある場合のそれぞれの像に対しての8の字フィルターを重ね合わせたものである。明るくなっている中心部分は重なりが最も密な状態であり、中周波数領域が疎になることがわかる。このような影響を除去するために中周波数領域を強調するようにフィルターの係数を調整する方法も行われている[68]。一方で、フィルターの疎密の分布は予めわかっているので、再生した実部と虚部のスペクトルをその分布で割ることでその影響を

除去できる。しかしながら、これらの中高周波数領域の強調はその領域に情報がなければノイズを増幅するだけとなるので、処理前の像がどの程度の周波数帯域まで情報を含んでいるかを予め調べておく必要がある。

3-6 結言

本章では環状明視野位相法の概要を述べ、さらに軸外検出器による像のスペクトルから、線形結像成分が検出器の位置と絞りの形状に依存することを示した。また、透過関数の実部と虚部の伝達関数が異なるためにフィルター係数を変化させるだけで試料下面の波面を再生可能であることを示した。本手法で重要な役割を果たす円環絞りの再生像に対する影響を議論し、8の字フィルタリングだけでは取り除くことが出来ない非線形結像成分の除去が可能であり、さらに焦点深度が拡大することによりデフォーカス拡大の影響を無視できることを示した。最後に、8の字フィルターの最適化について検討した。

第4章 位相差走査透過電子顕微鏡の 開発と環状明視野位相法によ る波面再生

4-1 緒言

環状明視野位相法は、円環状に配置した軸外検出器で得られた像に 8 の字フィルタリングを施すことにより試料通過後の波面を再生する手法である。本手法を走査透過電子顕微鏡(STEM)で実現するためには照明系・検出系の改良が必要となる。8 の字フィルタリングの効果はすでに STEM で確認されており、試料下面波動場の位相・振幅を分離できることがわかっている[50]。しかしながら、光学顕微鏡による実験結果[68]で予想された分解能の向上には至らなかった。球面収差が残っていた場合、検出器の大きさの影響は分解能の劣化を引き起こしてしまうためであり、STEM では、適切な信号対雑音比を得るためにはある程度の大きさの検出器が必要となってしまうので、8 の字フィルタリングで試料下面波動場が再生できていても高分解能観察が難しい。そのため、分解能の向上には球面収差補正器が必要である。また、前章で説明たように精度よく試料下面波動場を再生するには非線形結像成分を取り除く必要があるので、円環絞りとそれに対応する分割検出器が必要となる。本章では、まず環状明視野位相法の実現のために開発した円環絞り・環状アレイ検出器・並列信号処理システムについて述べる。次に、開発したシステムを収差補正 STEM に搭載し、結晶性試料を用いた原理検証の結果について述べ、得られた像コントラストについて議論する[62]。

4-2 実験装置

4-2-1 収差補正走査透過電子顕微鏡 (HD-2300S)

本研究で用いた STEM は、環状明視野位相法を実現するために開発された専用機 (Hitachi : HD-2300S) である。図 4.1 に HD-2300S の外観を示す。図 4.2 に示すのが HD-2300S の構成図である。この STEM の基本構成は、走査透過電子顕微鏡(Hitachi : HD-2300)をベース機として、専用の収差補正器、透過電子顕微鏡(Hitachi : HF-2000)の投影レンズ系を組み合わせたものである。これに円環絞り・環状アレイ検出器・並列信号処理システムを加えることで環状明視野位相法が可能となる。この3つの詳細については次節以降で述べる。

本手法は細いスリットを持つ円環絞りを用いるだけで色消し条件[69]となるために収差補正効果をもたらすが、それは像の信号対雑音比を低下させてしまう。そのため、収差補正効果が発揮できるまで細くすることは難しい。一方で、スリット幅を広げると収差の影響を受け分解能が劣化してしまう。像の信号対



図 4.1 実験装置の外観写真

雑音比を確保しつつ超高分解能位相像を観察するためには、収差補正器が必要とする。そのため、HD-2300S には収差補正器が搭載されている。本研究で用いた収差補正器は純国産の開発機である[70]。通常、収差補正器は負の球面収差を発生させるために、数多くの光学要素とそれを精密に制御するソフトウェアが必要である。本装置にはできるだけ光学要素を減らしたコンパクトな収差補正器であり、その制御もより簡便なものとなっている。

図 4.3 に収差補正前後のロンチグラムを示す。ロンチグラムとは大口径絞りを用いてアモルファス薄膜上の一点に電子線を収束させ、その透過像を CCD カメラで捉えたもので、残収差の影響を調べるためによく用いられる。もし、

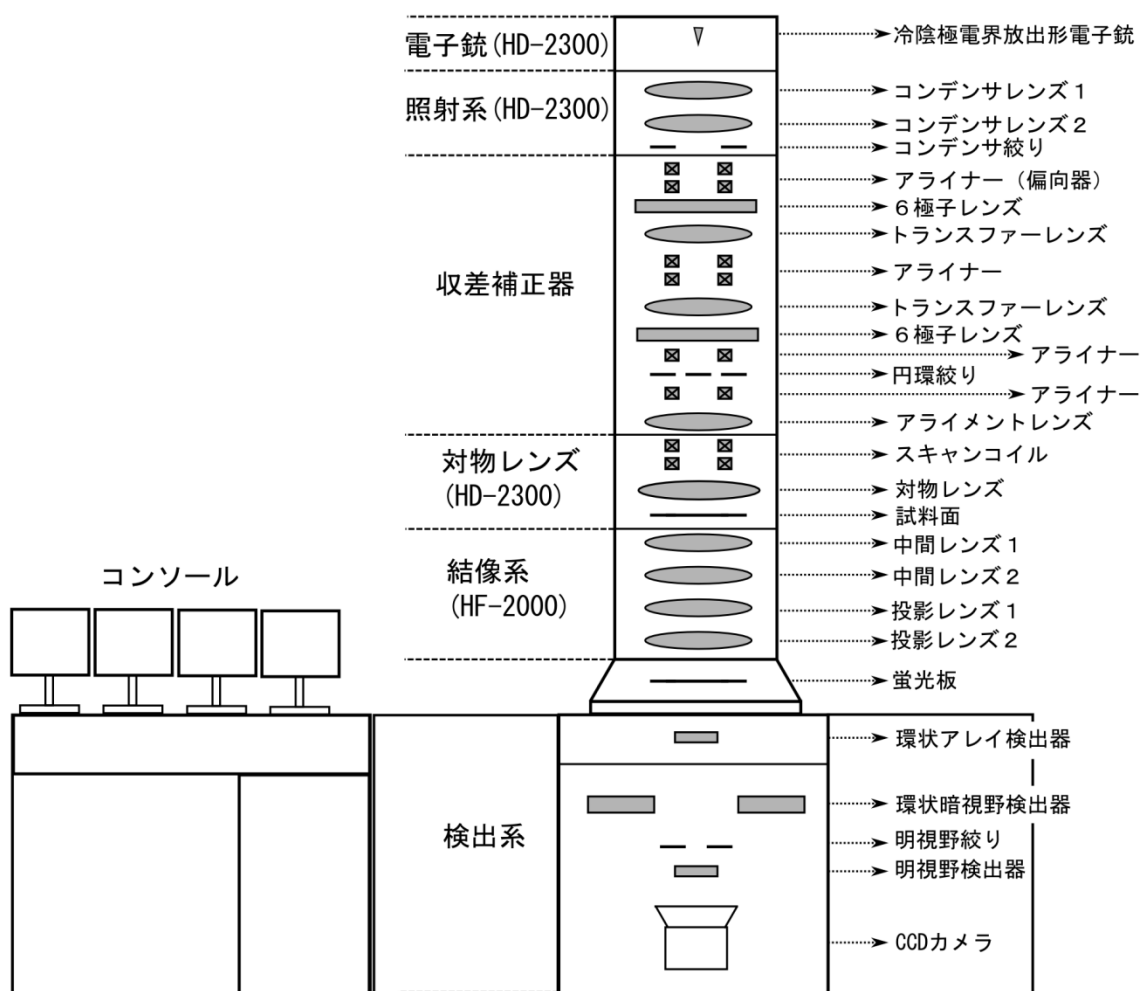


図 4.2 HD-2300S 型走査透過電子顕微鏡の模式図

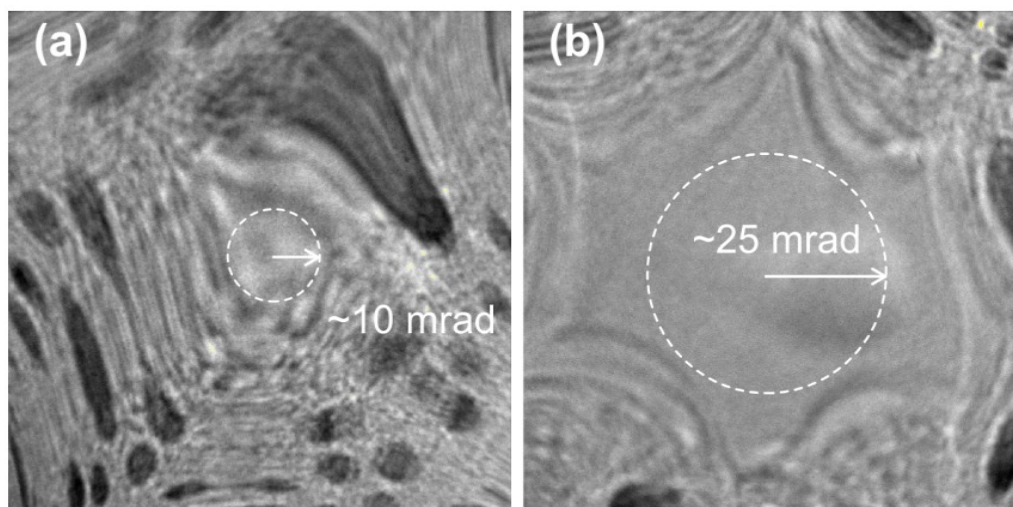


図 4.3 (a)収差補正前及び(b)収差補正後のロンチグラム

無収差ならば強度は一樣な分布となるが、収差があれば高角度散乱ほど波面が乱れロンチグラムの外周部分に試料構造を反映したコントラストが得られる。すなわちロンチグラムの中央付近のコントラストが一樣な領域が収差の影響のない角度範囲と考えられる。HD-2300S に搭載された収差補正器で収差の補正をする前(図 4.3(a))は、フラットエリアが約 10 mrad なのに対して、収差補正後は(図 4.3(b))は約 25 mrad まで拡大された。このように、収差補正することでより大きな照射角でプローブを形成できるようになるため、高分解能化・高信号対雑音比化が可能となる。

市販の HD-2300 では、投影レンズでの大幅な拡大を想定しておらず、小さな検出器を作る必要があった。そのため、HD-2300S には、図 4.2 に示すように TEM の投影レンズ系が搭載され、環状アレイ検出器に合わせて回折像を拡大することが出来るようになっている。

4-2-2 環状アレイ検出器

STEM の検出器は、一般にシンチレータ・ライトガイド・光電子増倍管で構成される。その信号変換過程は以下の通りである。

まず、シンチレータに電子が照射されると光子が発生する。その発生した光がライトガイドにより光電子増倍管の光電面に導かれる。その時、光電面で光

は光電子に変換され、多段に増幅することで最終的に十分検出可能な量の電流としてから出力される。電子を光子に変換し、再び電子に変換しているため、遠回りしているようだが、数 10 ns での高速応答が可能で、光電子増倍管によりわずかな電子を 10^4 倍以上増幅できる。そのため、環状アレイ検出器はこの構成を採用した。

図 4.4 に示すのが環状アレイ検出器の検出器面の模式図と開発した検出器面の写真である。本装置は検出器面上を 31 分割にしている。図 4.4(a)に示すように円環明視野位相法のために軸外検出器を 24 個(#0–23)、通常の明視野像観察のために軸上検出器として 7 個(#24–30)をそれぞれ配置している。環状アレイ検出器(#0–23)の分割数は信号対雑音比の観点から 24 分割とした。多分割検出器アレイは、プラスチック製の光ファイバー(Mitsubishi Rayon : CK20)の端面を並べることで実現した。また、この光ファイバーは光電子増倍管までのライトガイドも兼ねており、その大きさはクラッドの直径 0.5 mm、コアの直径 0.485 mm である。この光ファイバーの端面に電子を光に変えるための蛍光塗料を膜厚 : 100 μm となるように塗布した。使用した蛍光塗料は P47 パウダー[71]であり、残光時間は数 10 ns で最大発光波長が ~ 400 nm である。この波長は、光電子増倍管(Hamatsu : H7546B)の変換量子効率が最大なる 420 nm と非常に近く、STEM のシンチレータとして適している。

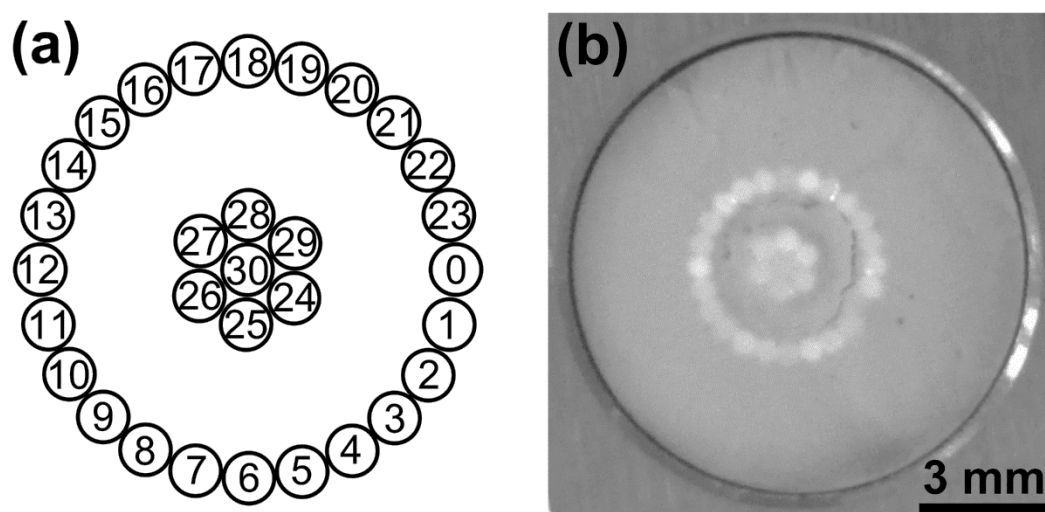


図 4.4 (a)環状アレイ検出器の模式図と (b)外観写真

図 4.5 に示すのが開発した環状アレイ検出器の全体写真である。図中左側の A 領域が真空に挿入され、破線で囲ってある部分が図 4.4(b)に相当する。検出面とビームの位置合わせのために、検出器のヘッド部分が前後左右に微調整できるよう可動機構を設けている。また、ロンチグラム取得用の CCD カメラのより上部に検出器を設置するので、カメラ使用時に干渉しないようにヘッド部分が空圧により光軸から抜けるようになっている。図 4.5 中に矢印で示されている大気側にある光ファイバーの端面は光電子増倍管の入射窓に接続される。環状アレイ検出器に用いた光電子増倍管 H7546B はマルチアノード・タイプのもので 64 チャンネルの入出力を持つ。そのため検出器の数だけ光電子増倍管を用意する必要がなく省スペースでローコストを実現できる。一方、各チャンネルで電子増幅のゲインにばらつきがあるのでそれはアンプなどで調整しなければならない。

図 4.6(a)に示すのが光ファイバーと光電子増倍管の接続の状態を表す写真である。また、図 4.6(b)に示すのが光電子増倍管 H7546B の外観写真である。入射窓は 8×8 個の分割されており、その大きさと間隔がそれぞれ $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ と 0.3 mm である。1 つ 1 つの入射窓に直径 0.5 mm の光ファイバーを正確に接続する必要がある。図 4.6(c)が光ファイバーと光電子増倍管の接続部の拡大写真であり、図 4.6(d)がその断面の模式図である。図 4.6(d)に示すように中心に透過穴が開い

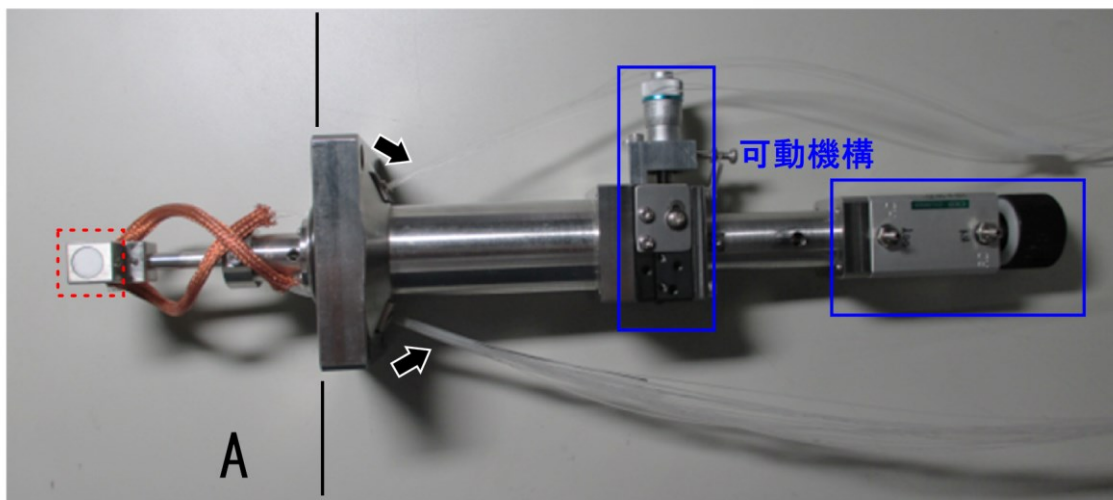


図 4.5 環状アレイ検出器の検出面と可動機構の外観写真

た XY ステージ(Kohzu : YM07A-S1)、光ファイバーを通す穴が開いたアクリルプレート、シリコンチューブ及びイマージョンオイル(Cargille Lab. : Type NVH 屈折率 $n=1.51$)で光ファイバーを入射窓に固定した。アクリルプレートは 36 個の直径 1 mm の穴が開いており、これがそれぞれ入射窓の 1 チャンネルの中心に来るようになっている。また、アクリルプレートの穴と合うように光ファイバーを内径 0.5 mm、外径 1.0 mm のシリコンチューブに付けてアクリルプレートの穴に差し込んだ。入射窓のガラスはフラットではないために光ファイバーの端面との間に隙間が出来る。そこで、その隙間をイマージョンオイルで埋めた。これにより、光ファイバーから出る光が、屈折率が異なる空気中に出ることによる散乱や反射を抑えられる。

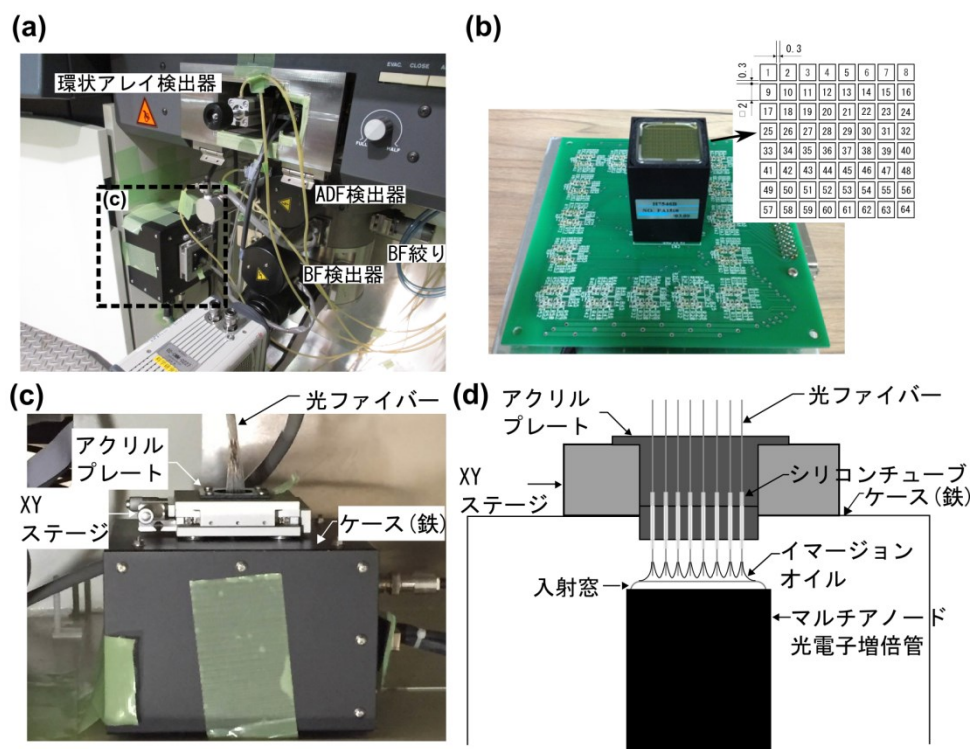


図 4.6 光ファイバーと光電子増倍管の接続方法：

- (a) 光ファイバーと光電子増倍管の接続の外観写真
- (b) マルチアノード光電子増倍管 HB7546B の外観写真（基板に取り付け済み）と入射窓の分割の模式図
- (c) (a)の拡大写真
- (d) 光ファイバーの固定の方法 ((c)の断面の模式図)

4-2-3 円環絞り

円環絞りの作製法に関しては、電子ビーム露光法[72]や集束イオンビーム装置(FIB)[73]による方法が報告されているが、2例はどちらも加工精度がそれほど高くなかった。しかし、近年のFIBの性能向上を受け松谷ら[74]はコンピュータ制御を利用して円環絞りの高精度加工を実現し、その手法を確立した。そこで、本研究でも彼らの手法を踏襲しFIBを用いて環状絞り作製方法を用いることにした。また、観察する試料によって必要な分解能や焦点深度が異なるので様々な外径／内径比の円環絞りを作製した。

FIBで様々な大きさの円環絞りを作製する際の問題点として次の2点があげられる。まず、大口径の場合(例えば直径 60 μm)、約 3 時間と加工時間が長くなる。次に、絞り板が厚い場合(例えば 30 μm 程度[50])、円環絞りの表と裏で絞り穴径が異なってしまう。以上の2点の問題を解決するために、厚さ 30 μm のタンタル板を約 10 μm の厚さまで下加工してから本加工を行った。具体的な作成手順は以下の通りである。ちなみに、FIB は名古屋大学超高压施設に設置されている日立ハイテクノロジーズ製の FB-2100 を使用した。

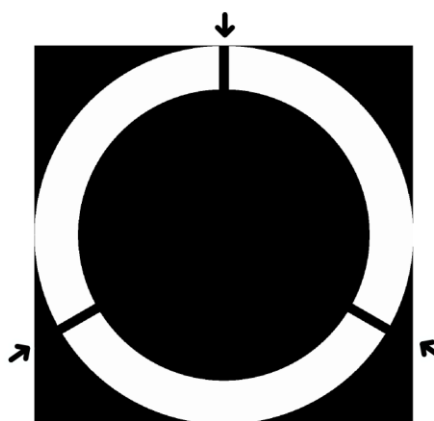


図 4.7 FIB に読み込ませる円環状の Bitmap パターンの一例

まず、円環孔を作成する予定の位置を円形に厚さ 10 μm まで荒削りする。加工領域は円環の外径より 20–30 %大きくした。この時の電流量とプローブの滞在時間(dwell time)は、それぞれ 60 nA と 10 μs である。次に、図 4.7 のような Bitmap パターンを FIB に読み込ませ、パターン認識自動加工機能を利用して

図中の白色部に相当する領域のみに Ga イオンビームを照射し、円環状に加工する。この時の電流量と dwell time はそれぞれ 20 nA と 10 μ s である。また、中央を領域をと外側の領域に接続するために、支持橋が必要で、図 4.7 に矢印で示すように 3 本の支柱を残すように加工した。プローブを形成する際にこの支柱が与える影響は川崎ら[65]によって解析されている。それによれば支柱の面積と電子が透過する領域の面積比 R_{BA} が 11 %以下となればプローブ強度分布の 6 角形歪が十分に抑えられる。そこで、本研究では支柱の幅を十分に細くすることで、 R_{BA} を 5 %以下にすることに成功した。最後に、チャージアップを防止するためにオスミウムコーティングを施した。

表 4.1 FIB による円環絞りの加工時間

円環絞り	円形で下加工 (min)	円環に加工 (min)	合計 (min)
小	30 (直径 45 μ m の円)	50	80
中	45 (直径 55 μ m の円)	50	95
大	67 (直径 70 μ m の円)	50	117

表 4.1 に大きさが異なる 3 つの円環絞りの加工時間を示す。加工時間は 3 つ合計で約 5 時間であった。粗加工に要する時間は面積に応じて増加しているが、円環の加工時間は一律に 50 分と設定した。これは、実際にはどの大きさも 30 分程度で貫通したと思われるが、走査イオン顕微鏡(SIM)像からでは貫通したかどうかを加工中に確かめることが難しいので、円環の加工時の再付着の影響のクリーニングを兼ねて 50 分とした。図 4.8 に示すのが作製した円環絞りの表面の走査電子顕微鏡(SEM)像である。図 4.8(a)–(c) が電子銃サイドの面で、(d)–(f)が試料サイドの面(FIB による加工面)である。後者では、高い電流量で下加工をしたために表面が非常に荒くなっているが、加工面とは反対側の面(図 4.8(a)–(c))では円環形状は精度よく加工されていることがわかる。図 4.9 に示すのが、HD-2300S に搭載して、CCD カメラにより撮影した絞りの影の像である。円環絞りを通過した電子線は対物レンズにより試料面上で収束するが、試料面より下の適当な位置には上記の絞りの像が得られる面が存在する。それが投影レンズを経通った後に CCD カメラにより記録される。HD-2300S に搭載する際には、

図 4.8(a)–(c)を電子銃サイドに、図 4.8(d)–(f)を試料サイドにすることで荒い表面と高いエネルギーを持つ電子との衝突が起こらないようにした。図 4.9 を見てもわかるように円環部分以外の電子は透過が見られず、下加工による影響はない。さらに、絞りの照射半角の測定を単結晶試料により行った。Au(002)面の回折ディスクと透過ディスク間の距離から絞りの照射角を測定した結果、図 4.9(a)–(c)の3つの円環絞りの照射半角は、それぞれ 8.1–10.3 mrad、12.1–15.2 mrad、16.34–20.5 mrad となった。

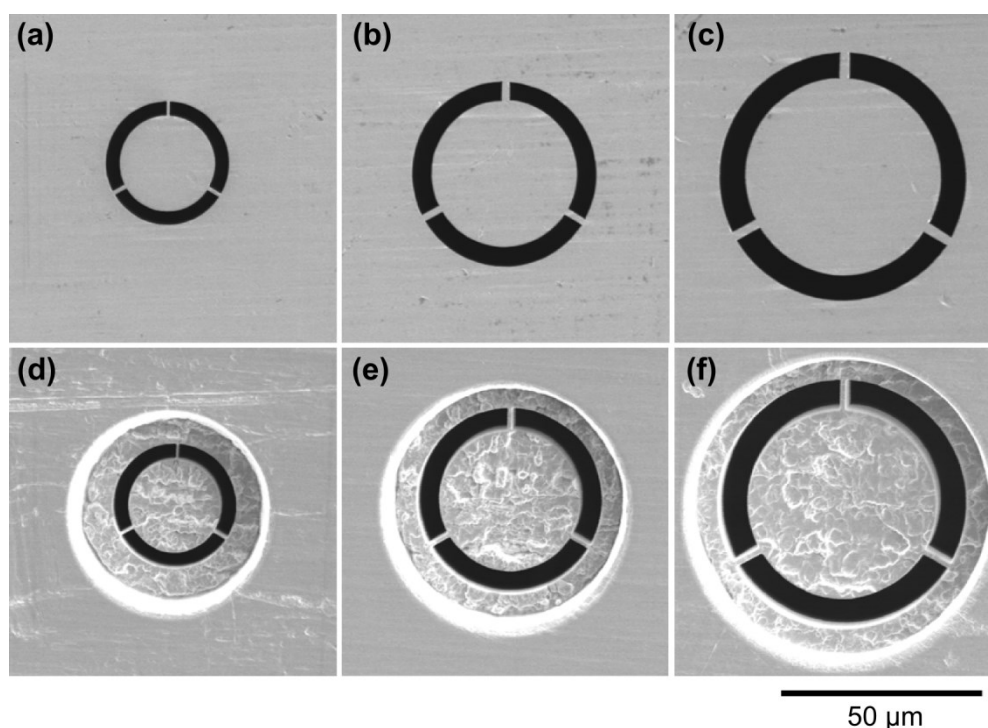


図 4.8 作製した円環絞りの表面の走査電子顕微鏡像：(a)–(c)電子銃サイドの面、
(d)–(f)試料サイドの面（FIB での加工面）

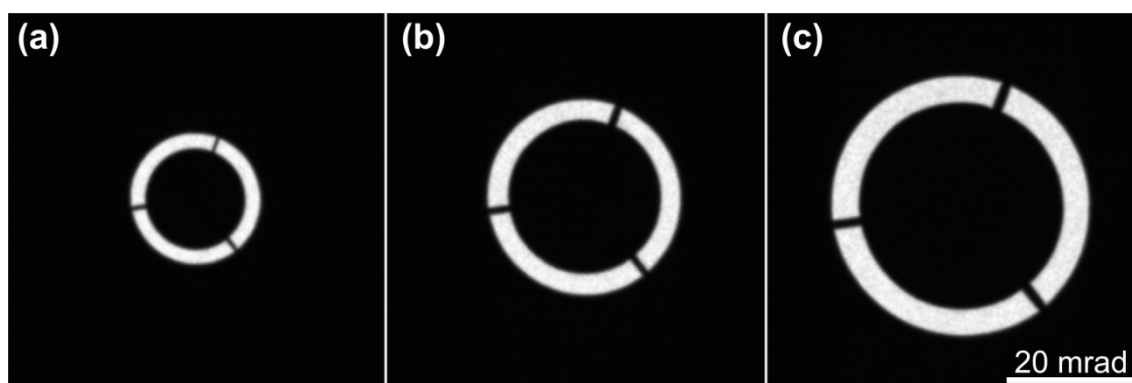


図 4.9 電子線のエネルギー200 keV の時の CCD での円環絞りの像

4-2-4 並列信号処理システムと制御ソフトウェア

本研究で独自に開発した並列信号処理システムの構成を図 4.10 に示す。環状アレイ検出器の出力信号は光電子増倍管で増幅され、さらに電流として出力される。その電流はアンプにより電圧に変換され増幅される。アンプは APCO 社製のものをを用いており[51]、反転増幅回路(プリアンプ)と非反転増幅回路(メインアンプ)の2段となっている。プリアンプの増幅率は10倍である。メインアンプではほとんど増幅は行わず、光電子増倍管の各チャンネルの感度やゲインの調整を行う。アンプの出力信号は、ローパスフィルター(遮断周波数 16 kHz)でノイズをカットしてから、サンプル/ホールド(S/H)アンプ(CONTEC : ATSS-16)に入力される。その後、全部で 31 チャンネルからの信号を3つに分け(10, 10, 11 ch)それぞれが、16 チャンネル同時サンプリングが可能な AD 変換ボード(CONTEC : AIO-121601E3-PE)を通して PC に取り込まれる。この AD 変換ボードは、商用の PCIe ボードであり、チャンネル数は 16、分解能は 12 bit、最高変換速度は 1 $\mu\text{s}/\text{channels}$ である。

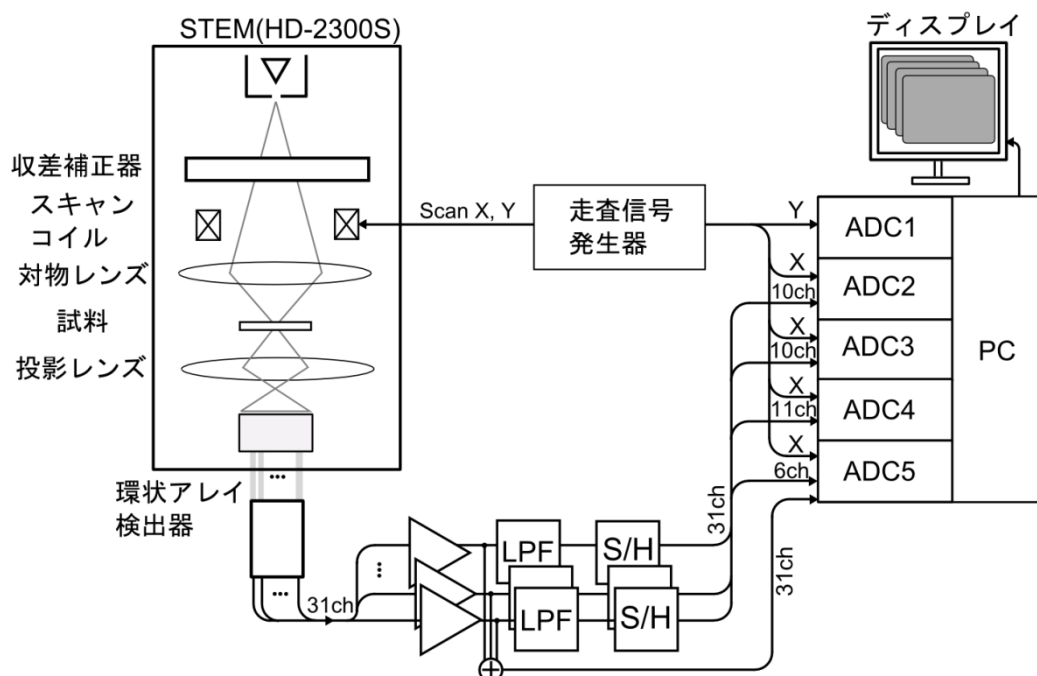


図 4.10 開発した並列信号処理システムの構造図

取り込まれたデータは、走査透過電子顕微鏡の走査信号と同期し、画像化される。HD-2300S の走査信号には Fast スキャンモードと Slow スキャンモードの2種類がある。Fast スキャンモードは、1 フレームあたり 1/30 秒のビデオレートで観察でき、視野探しやフォーカスの調整に用いられる。Slow スキャンモードは、それより遅いフレームレートで走査速度を4段階に切り替えすることが出来る。表 4.2 に Slow スキャンモードでのそれぞれの走査速度を示す。Slow スキャンモードは、フォーカスや非点収差の微調整や画像を記録する場合に用いる。走査速度を遅くすれば検出する電流量を増加させることが出来るのでより像質のよい画像になる。

表 4.2 HD-2300S の Slow スキャンモードの1フレームあたりの走査時間

スキャンモード	走査時間(s)
Slow1	0.5
Slow2	2
Slow3	8.3
Slow4	16.7

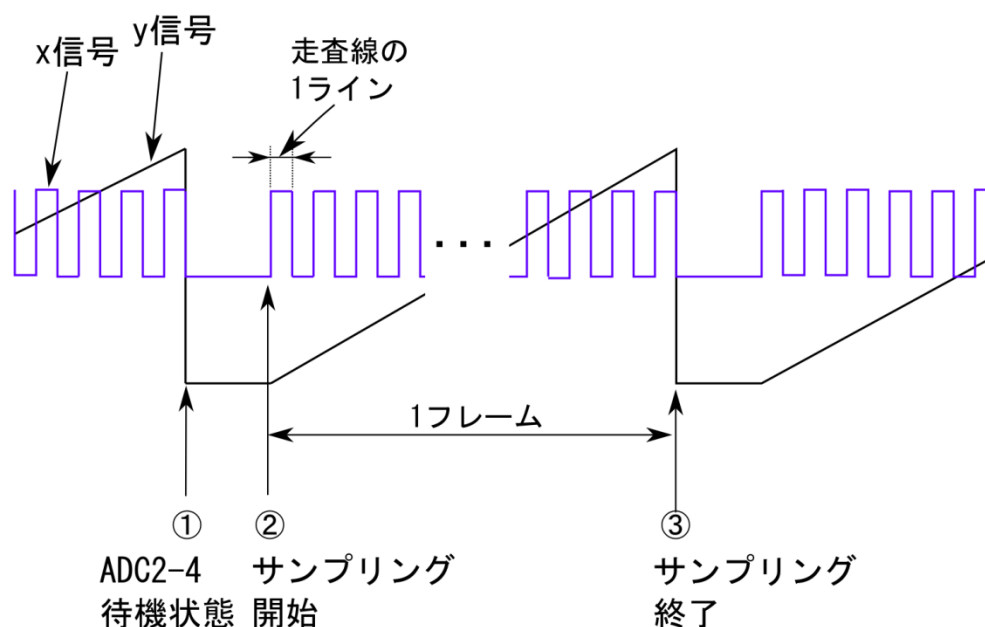


図 4.11 HD-2300S の走査信号とサンプリングのタイミング

上述の AD 変換ボードは切り替え器式であるため、変換時間に最大 11 μ s を要する。すなわち 640 \times 480 pixel 画像の場合、約 3.4 s/frame となる。従って、この条件を満たす Slow3 または Slow4 で画像を取り込んだ。図 4.11 に示すように走査信号発生器から縦方向の走査信号がノコギリ波(y 信号)、横方向の走査信号が走査線ごとに矩形波(x 信号)として出力されている。AD 変換ボードの(図 4.10 参照)ADC1 は縦方向の同期をとるために用いられ、y 信号が立ち下がった時 (図 4.11①)、31 チャンネルの信号を取り込む ADC2-4 を待機状態にする。その後、x 信号が立ち上がった時 (図 4.11②) に ADC2-4 がサンプリングを開始する。

本システムでは、上記のボードよりもさらに高速な AD 変換が可能な PCI ボード(CONTEC: DIG-100M1002-PCI)を 1 つ取り付けている(図 4.10 の ADC5)。ADC5 は同時に PC に取り込み可能な 2 チャンネルの入力を持つ。また、その最大変換速度は 10 ns と非常に高速であり、ビデオレートでのデータ取り込みが可能である。さらに、PC のメモリにデータを高速転送できる機能を搭載しているため、ADC2-4 で出来なかった像の高速表示が可能である。ADC5 は 31 チャンネルの和もしくは、検出器 #0-23(図 4.4(a)参照)の 4 チャンネル間隔での 6 チャンネルの和の信号を入力しており、この 2 つの信号を像としてリアルタイム観察が出来る。

図 4.12 に示すのは ADC1-5 のコントロール及び像を表示する制御ソフトウェアのグラフィカルユーザインタフェース(GUI)である。本ソフトウェアは Microsoft 社の Visual C#を利用して、自作したものである。これには、上記で説明した 5 つのスキャンモードに加えて、走査領域を制限することで高速表示可能なモードが出来るようになっており、フォーカスや非点収差の微調整がやりやすくなっている (図 4.12(a)の領域 B に像が出力される)。以下では、このソフトウェアの操作方法を簡単に説明する。

まず、HD-2300S 本体と同じ走査速度を選択し、図 4.12 (a)①のスタートボタンを押すと領域 A に像がリアルタイムで表示される。ここでフォーカスや非点収差の微調整をした後に、スキャンモードを Slow3 もしくは 4 に設定してから②の記録ボタンを押すと 31 枚の像が PC のメモリに記録される。その後、図 4.12 (b)のように各像が縮小表示され、③の保存ボタンを押すことにより各像を 8 bit

グレースケールの TIFF フォーマットで記録でき、さらに各検出器出力電圧の生データ、倍率などの情報もハードディスクに保存される。

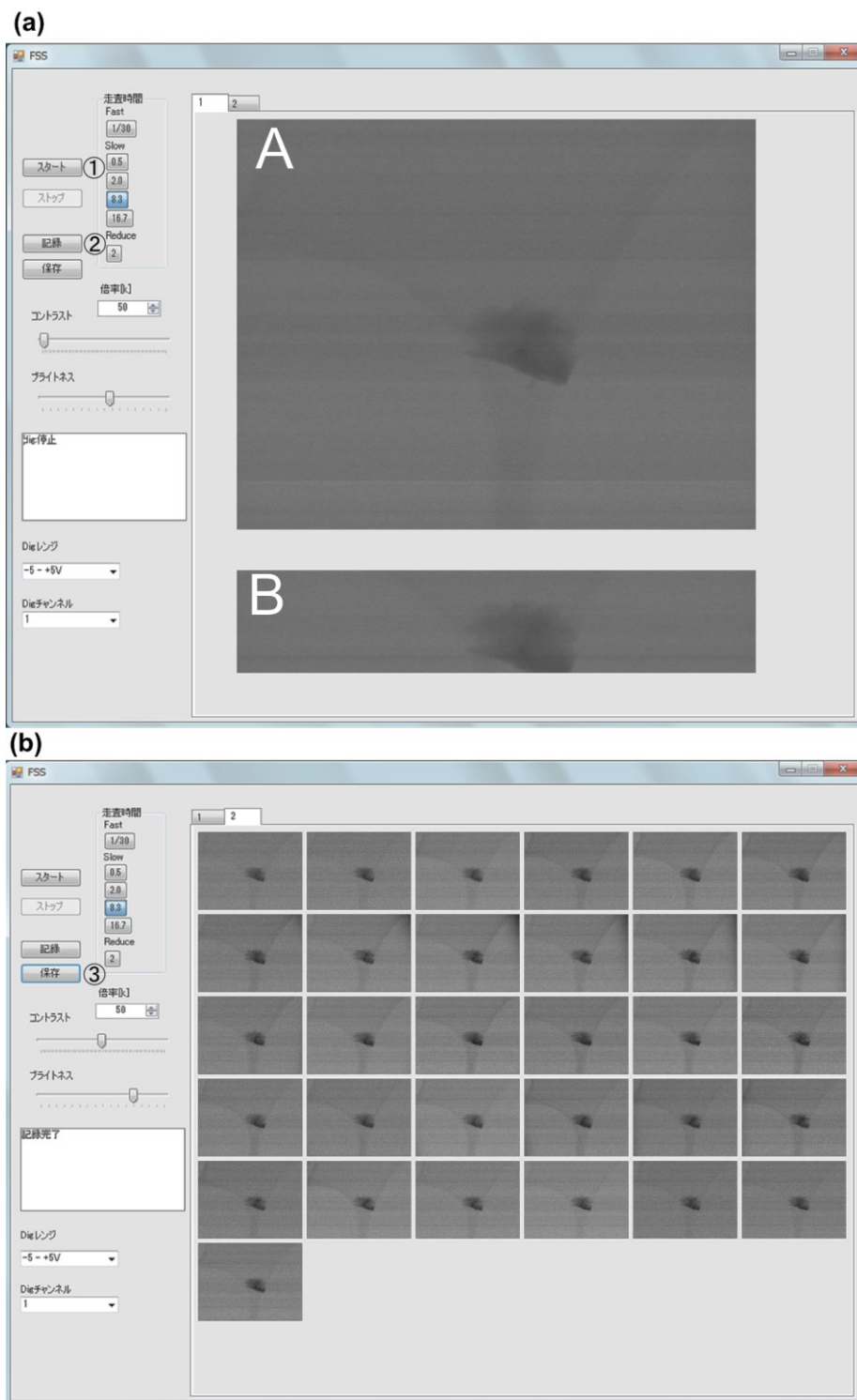


図 4.12 開発した制御ソフトウェアの GUI

4-3 検出器の位置調整と投影レンズ系の調整

環状明視野位相法では、円環絞りで作られたホロコーンプローブが試料を透過後、検出面上で円環絞りに対応するリング状に分布する。そのため、リング領域に環状アレイ検出器を配置しなければならないので、軸合わせと投影レンズ系の倍率の調整が必要となる。本研究では、田屋[51]によって提案された走査方向と検出器の位置を調整する手法を応用した。その方法は、低倍像観察の状態にし、走査範囲を数 μm 程度にする。そのとき、図 4.13(a)-(c)に示すように、検出面上ではその走査領域に対応して透過ビームが移動する。これは、広範囲走査による検出器面上でのビームシフトを補正するデスキャンコイルが搭載されていないためである。図 4.13(d)(e)に示すのが図 4.13(a)-(c)の走査により検出器①・②で得られる強度のプロファイルの模式図である。検出器①では(a)と(b)の走査位置で電子線を捉え、検出器②では(b)と(c)で信号が得られる。そのため、それぞれ 2 つのピークが立ち、対称なプロファイルとなる。このように、移動する透過ビームを環状アレイ検出器が捉えて像にすると、各検出器には検出器位置と絞りの形状を反映した像が得られる。そのため、各検出器で得られる像(例えば図 4.14(c)-(f))を合計したものは、図 4.14(a)になる。図 4.14 (a)は中心の強度が最大となり透過ビームと検出面が一致した状態である。ただし、図 4.14 (a)(c)-(f)絞りの形状が歪んでいる。これは、広範囲による走査のために投影レンズ系が含む非点収差の影響を受けてしまったためである。低倍で走査した時に検出器の位置がわかるので以下の手順で検出器の位置合わせと投影レンズ系の倍率の調整が出来る。

まず、可動機構を用いて環状アレイ検出器を移動させることで図 4.14(a)の絞りの像が画像中で動くので絞りの像と画像の中心(図 4.14 (a)中の 2 つの破線の交点)を合わせることで軸合わせが完了する。次に、投影レンズ系の倍率の調整をし、透過ビームと環状アレイ検出器の大きさを一致させる。図 4.13(b)のように透過ビームと検出器面が一致する場合、走査の中心では、透過ビームをすべての環状アレイ検出器が捉えることになるので、図 4.14(a)のように 24 チャンネルの合成像の中心強度が最大となるはずである。そのため、最大強度が得られ

るまでレンズ電流を調整することで検出器面での倍率調整が完了する。

それぞれ検出器で得た像は絞りの形状と走査方向に対しての検出器の位置を反映するのでその位置が測定できる。この場合のポジションは図 4.14 (c)–(f) は図 4.14 (b)中のアルファベットの位置と対応する。従って、8 の字フィルターの方向も決定が可能であるが、実際には、標準試料を用いて 8 の字フィルターの方向の微調整が必要となる。以上は透過ビーム経の調整と検出器位置の測定に対してはそれぞれの絞りの大きさに対して 1 度行えば良いが、検出器を光軸から出し入れする際に位置ずれが起こるため、そのたびに行わなければならない。

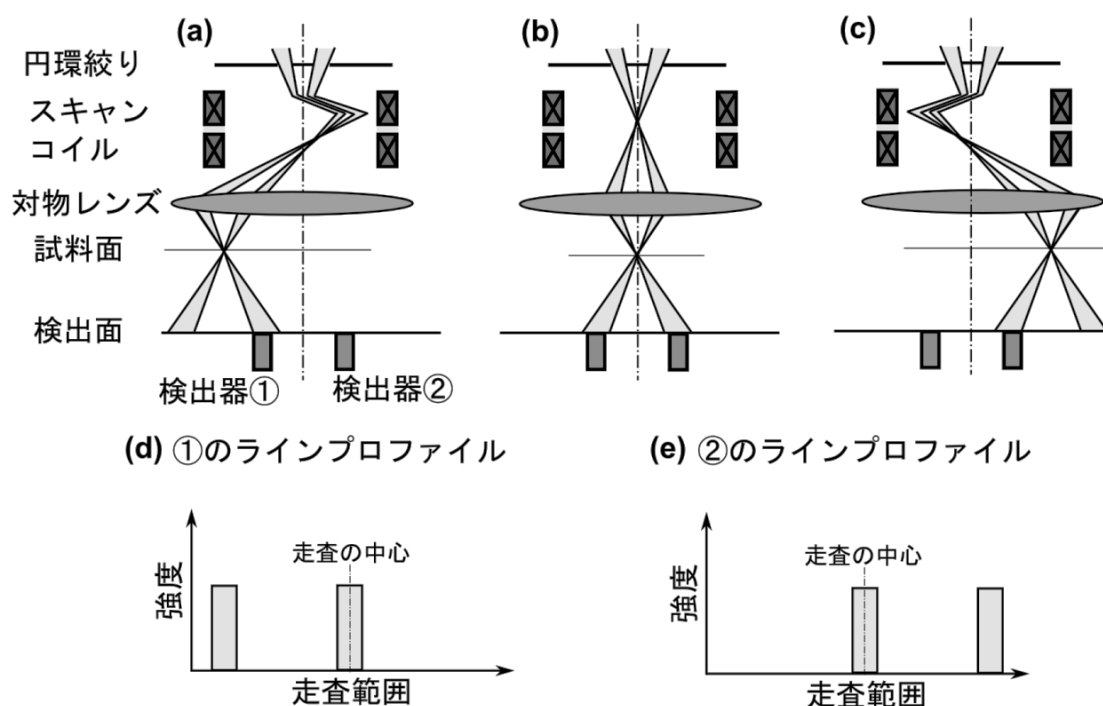


図 4.13 低倍での走査での検出面上での透過ビームの動きとその時の検出器の強度

- (a)-(c) 低倍での走査した時の透過ビームの動きと検出器の関係
- (d) 検出器①で得られた像のラインプロファイル
- (e) 検出器②で得られた像のラインプロファイル

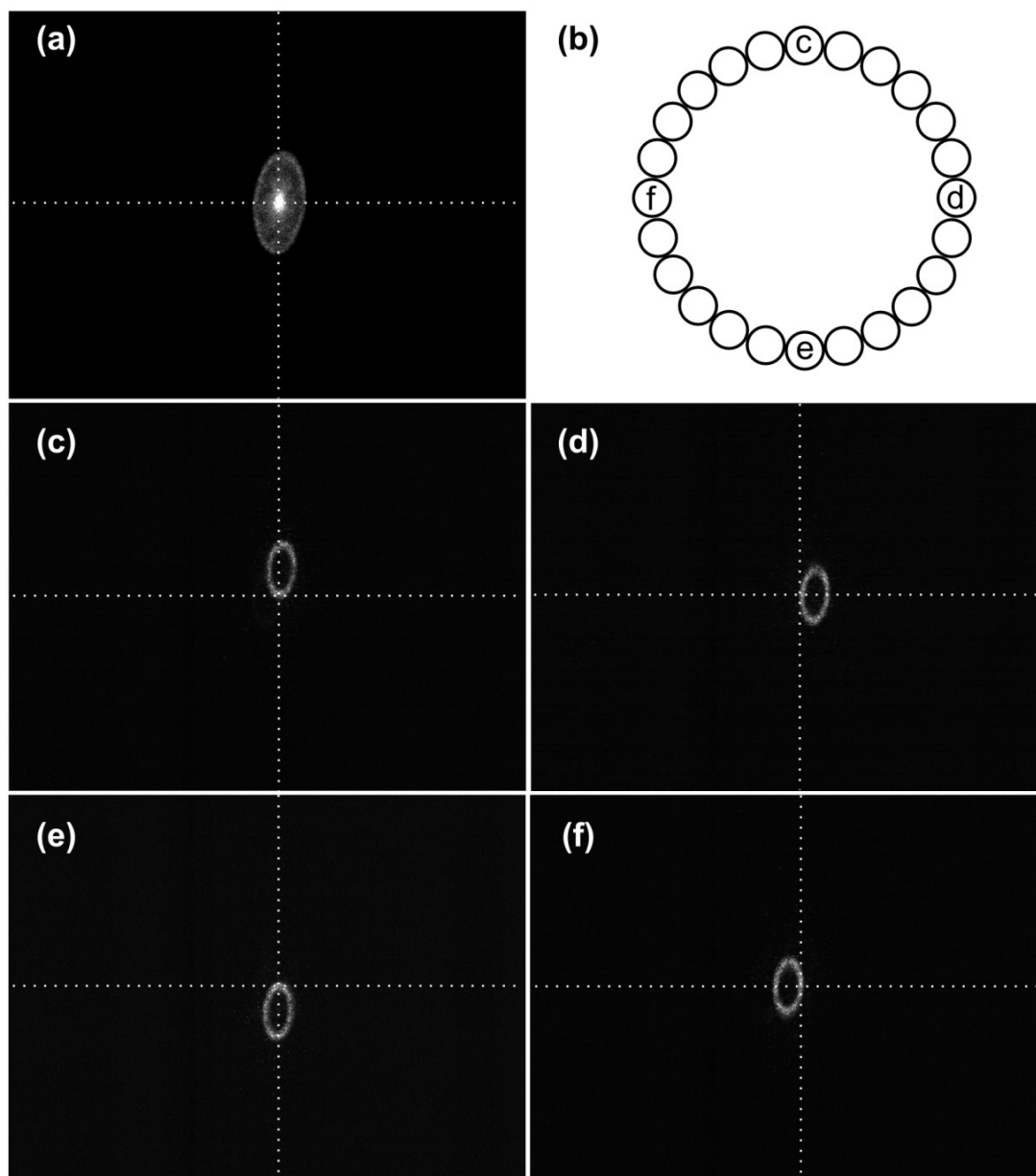


図 4.14 低倍で走査をした場合の像と環状アレイ検出器の検出器面の模式図

(a) 24 枚の像を足し合わせた像

(b) 走査方向に対する検出器の位置の関係

(c) – (f) 各検出器で得られた像

4-4 結晶性試料の波面再生

本節では、本研究で開発したシステムを用いて環状明視野位相法により結晶性試料の波面再生を行い、得られた振幅像と位相像のコントラストについて述べる。環状明視野位相法の原理検証のために2つの試料を観察した。1つは細かな穴が開いたカーボン膜であるマイクロ・グリッド上にグラファイト粉末を載せた試料であり、もう1つがカーボン薄膜上に金微粒子を真空蒸着した試料である。ここでは、観察した際の共通の条件を記す。HD-2300Sは200 kVの加速電圧で動作させ、環状アレイ検出器から31枚像を取得する際の走査時間は8.3 sであり、像のピクセル数と dwell time はそれぞれ 640×480 pixels と $20 \mu\text{s}/\text{pixel}$ である。8の字フィルタリングのためにピクセル数は 480×480 pixels にトリミングしてある。

4-4-1 グラファイト粉末の観察

図 4.15 に環状アレイ検出器の#0-23 で取得された内の3枚の像を示す。図中の番号 k は図 4.4(a)の k 番目の検出器で得られたことを意味する。この時、照射半角が $8.1\text{--}10.3 \text{ mrad}$ となる円環紋りを用いた。図 4.15 のどの像にもグラファイトの格子縞 (0.34 nm ; (0002)面) が表れている。ここで、各像中で格子縞の出ている領域及び方向が異なる。これは、各検出器の位置が異なることが原因である。

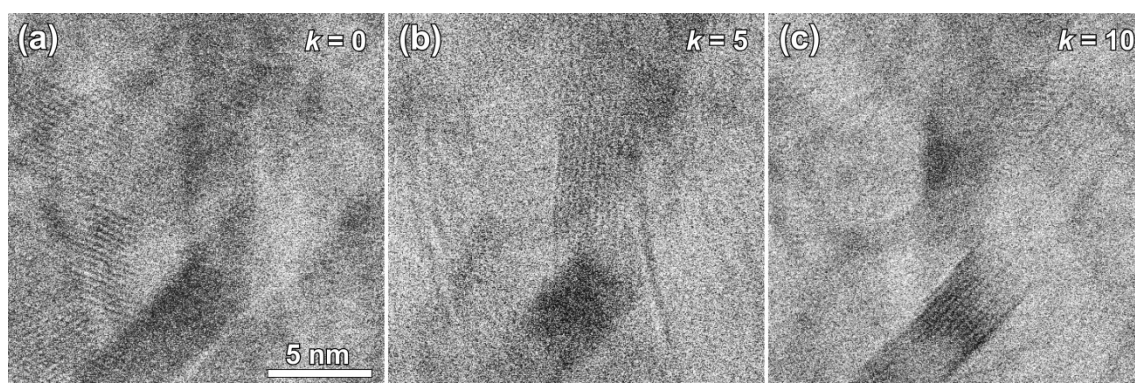


図 4.15 環状アレイ検出器で得られたグラファイトの像：(a)–(c)の k 番号は図 4.4(a)の検出器番号に対する。

図 4.16 に示すのが図 4.15(a)のフーリエスペクトルとそれに 8 の字フィルターを適用したものである。図 4.16(a)(b)からわかるようにグラファイトのフリッジによる強いスポットが 8 の字領域にのみ現れている。円環紋りを用いているので、このスポットは線形結像成分で構成されていることがわかる。3-2 節で記述したように 8 の字フィルターの回転角 θ は検出器のポジションで決まる。しかし、前節で示したように検出器のポジションは正確に測定できない。そのため、スポットが線形結像成分で構成されているという前提の上で、このスポットを用いてフィルターの回転角を微調整するのが実用上有効である。

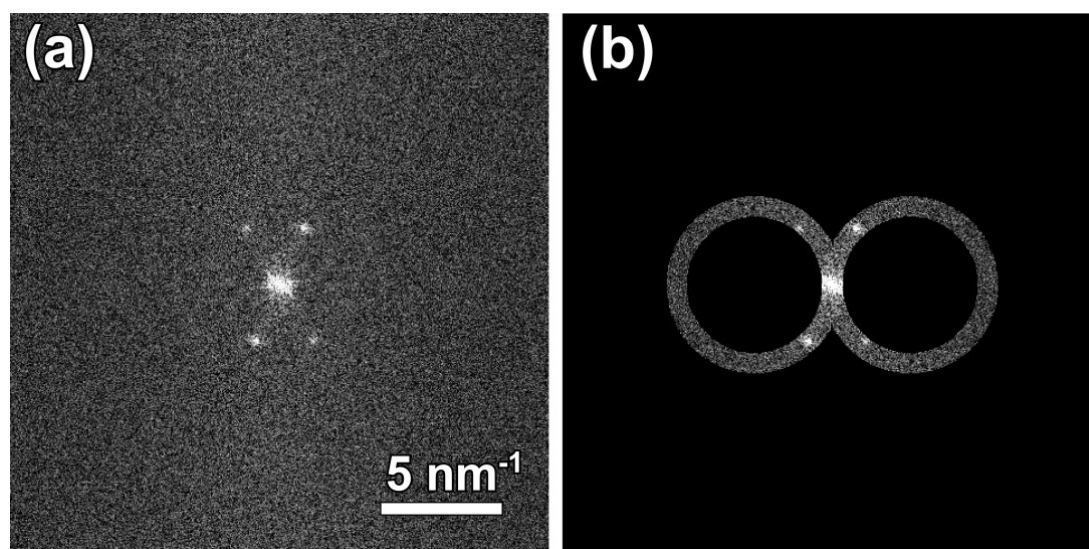


図 4.16 (a)図 4.13(a)のフーリエスペクトルと(b)8 の字フィルターを適用した結果

図 4.17 に示すのが、#0-23 の環状アレイ検出器により得た像から環状明視野位相法で再生した(a)振幅像と(b)位相像である。振幅像はグラファイトの結晶によって強く電子線が散乱された領域がより暗いコントラストとして示されている。また、グラファイトの格子縞は振幅像中では確認できない（振幅像のコントラストについては 4-4-3 節で詳しく述べる）。一方で、図 4.15 では各像がそれぞれ特定の方向の格子縞しか含んでいなかったが、図 4.17(b)の位相像では全領域で格子縞が確認できる。位相像中の格子像は、振幅像の暗いコントラストの領域にも現れている。電子波の振幅・位相変化によるそれぞれのコントラストを、本手法で振幅像と位相像が分離して再構成されていることを示している。

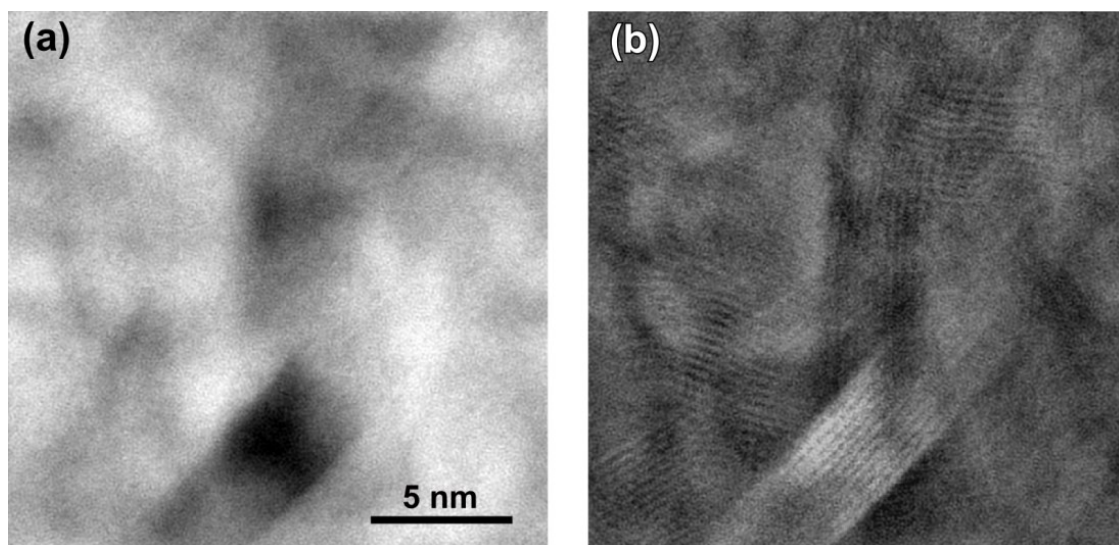


図 4.17 再生したグラファイト粒子の(a)振幅像と(b)位相像

4-4-2 カーボン膜上の金微粒子の観察

図 4.18 はカーボン薄膜上の金微粒子を環状アレイ検出器($k=0,5,10$)で得られた3枚の像である。このとき、照射半角が $18.9-23.1$ mrad となる円環絞りをを用いた。図 4.18(a)では金の(111)面(格子間隔: 0.24nm)の格子縞が確認できる。また、その方向に支持膜であるカーボン薄膜による粒状コントラストの伸び歪が見られる。これは非点収差などではなく、軸外検出器の1つから得られる STEM 像はある特定方向・空間周波数成分しか含んでいないことを意味している。

図 4.19 に示すのが再生した(a)振幅像と(b)位相像である。振幅像のコントラストは金微粒子によるものが主であり、カーボン薄膜のコントラストは微弱である。さらに、グラファイト粉末の場合と同様に、金微粒子中で格子縞を見ることが出来ない(振幅像のコントラストについては 4-4-3 節で詳しく述べる)。一方で、位相像ではカーボン薄膜のアモルファスの粒状パターンが明瞭に見られる。振幅像でコントラストが消失し、位相像で明瞭化されることからカーボン薄膜は弱位相物体であることが分かる。カーボン薄膜上の金微粒子の振幅・位相像は本手法により再構成されていることが同様にわかる。

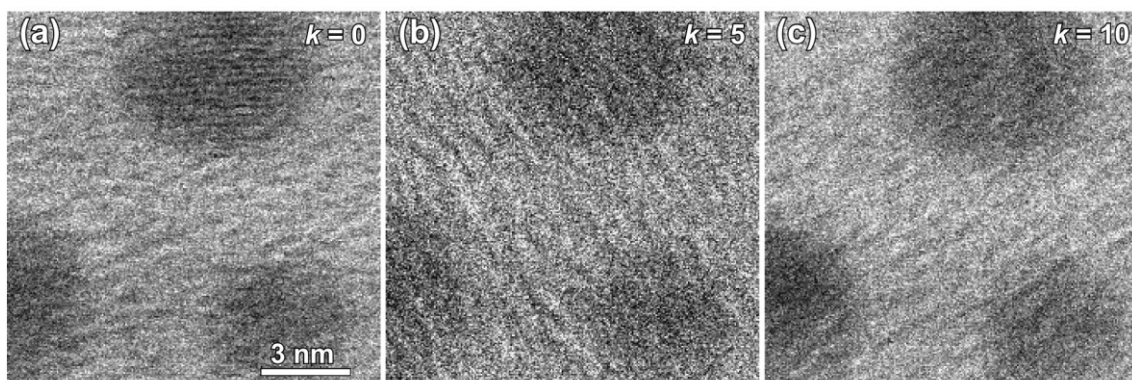


図 4.18 環状アレイ検出器で得られたカーボン薄膜上の金微粒子の像：(a)－(c)の k 番号は図 4.4(a)の検出器番号に対する。

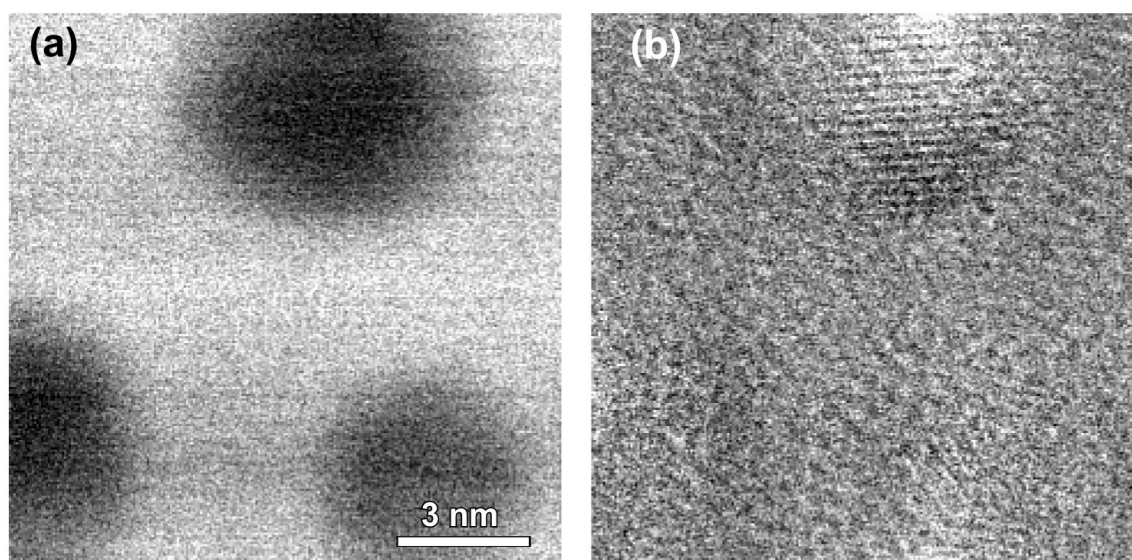


図 4.19 再生したカーボン薄膜上の金微粒子の(a)振幅像と(b)位相像

4-4-3 各像に対する円環絞りの影響

環状アレイ検出器の各検出器で得た像は、図 4.15 や図 4.18 が示すように制限された空間周波数成分しか示さない。これは、収束電子線回折(CBED)パターンにより定性的に説明できる。ホロコーンプローブを結晶性試料に入射すると、図 4.20(a)に示すように、検出器面上では透過波と回折波が干渉し CBED パターンを作る。図 4.20(b)(c)はそれぞれ CCD カメラで記録したグラフアイトの CBED パターンとその模式図である。検出面上では透過波と回折波は円環絞りにより

リング状のパターンを示す。図 4.20(b)は 8 ビットであり、さらにコントラストを強調して表示しているために、各リング中に含まれる細かなパターンを表示されず、絞りの形状だけ表れている。ここで、透過リングと回折リングが細いため、それらが干渉している領域は図 4.20(c)で灰色に示すように非常に狭い。このため、干渉情報を捉えることができる検出器の数が少ない。この場合は約 4 つしかない。この試料位置にプローブがある場合には、他の検出器は格子縞の情報を含まないことになる。そのため、図 4.15 のグラファイト粉末の像がそれぞれ異なる領域及び方向の格子縞を持ち、金微粒子が図 4.18(a)にしか格子縞を示さない。一方で、結晶ではなくブラッグ反射を起こしていないアモルファスの場合では次のように説明できる。図 4.18 のカーボン薄膜は非常に薄く ($\sim 10\text{nm}$)、弱位相物体とみなすことが出来るので、各像のフーリエスペクトル中の成分がほとんど線形結像成分である。結晶性の試料の場合と同様に円環絞りにより入射する波を制限するので環状アレイ検出器で得た像のスペクトル中には 8 の字部分しか情報が伝達されない。さらに、その散乱強度が低いために低周波領域しか成分を含まない。8 の字状に分布した線形結像成分の回転角は走査方向と検出器の位置で決まる。図 4.18(a)で得られた像の 8 の字状の線形結像成分は図 4.16(b)と同じ回転角であり、図 4.18(a)の線形結像成分が空間周波数の低い領域にのみ存在するので、縦方向に伸びた分布となる。そのため、図 4.18 (a)のカーボン薄膜の粒状コントラストが水平方向に伸びた像が得られている。従って、図 4.18 のようにカーボン薄膜のコントラストがある方向に伸び歪するのは、検出器の位置に依存して或る特定方向の情報のみを含んだ結果である。このような情報の制限は、振幅・位相像を再生する際に各像を足し合わせ情報の欠損を補うので問題にならない。

再生した振幅像において、金微粒子といくつかのグラファイトが非常に暗いコントラストを示している。これもまた図 4.20(c)の CBED パターンと検出器の位置の関係で説明できる。図 4.20(c)では、4 つの検出器が透過波と回折波を捉えているが、その他の 20 個の検出器は透過波の強度しか捉えていない。従って、試料に入射する電子線が粒子によって強く散乱された場合、この 20 個の検出器で得た像はフリンジの情報を含まず、暗いコントラストを示す。再生した振幅

像は、24 枚の像を足し合わせたものとほぼ等しいので、回折による暗いコントラストを表し、相対的に弱くなった格子縞が見えにくくなる。

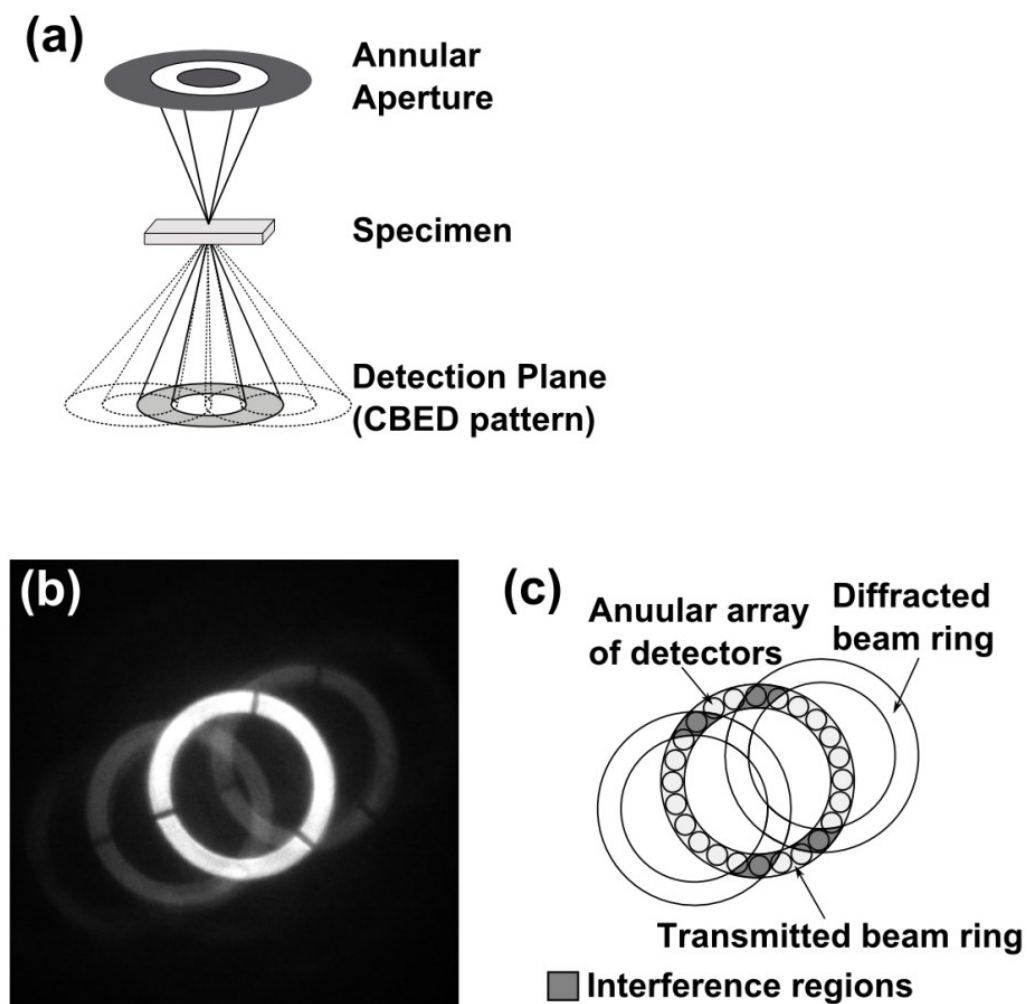


図 4.20 円環紋りによる CBED パターンと検出器の関係：

- (a) 結晶性試料による CBED パターンの模式図
- (b) CCD カメラで撮影したグラファイト粒子の CBED パターン
- (c) 検出面での環状アレイ検出器を含めた (b) の模式図

4-4-4 デフォーカスの影響

カーボン薄膜上の金微粒子の振幅像(図 4.21(a))と位相像(図 4.21(b))をそれぞれ-100nm から+100nm を 50nm ステップでデフォーカスしたものである。このスルーフォーカス像から以下のことがわかる。振幅像は正焦点で金微粒子の像が最もシャープになり、アンダー・オーバーフォーカスではそのデフォーカス量に対応して像がボケる。一方で位相像では、正焦点付近で金微粒子のコントラストはほぼ消える。オーバーフォーカスにした時、金微粒子のコントラストは明るく現れ、さらにデフォーカス量を増やすとボけていく。また、アンダーフォーカスでは金微粒子のコントラストは暗く現れ、デフォーカス量を増やしていくとやはりボケる。

振幅像のコントラストはデフォーカス量におけるプローブサイズで理解できる。デフォーカス量が大きくなればその分プローブサイズも大きくなるので像がぼけ分解能が低下する。この時、デフォーカスの効果はアンダー・オーバーフォーカスで大きな違いはない。一方で、位相像は図 3.5 で示したように正焦点時に再生した透過関数の虚部の伝達関数が空間周波数の低い領域でゼロに近づく。格子縞を除く金微粒子のコントラストは低い空間周波数内に多く分布しているので、正焦点の位相像では格子縞を除く金微粒子のコントラストを再生できない。さらに、位相像において通常の明視野像の位相コントラスト伝達関数(PCTF)からフォーカスの効果を類推すると、アンダー・オーバーフォーカスそれぞれで PCTF の低周波数成分は異なる符号を持つことになる。位相像にはこの影響が反映され、金微粒子が暗いコントラストと明るいコントラストとして表れることとなる。

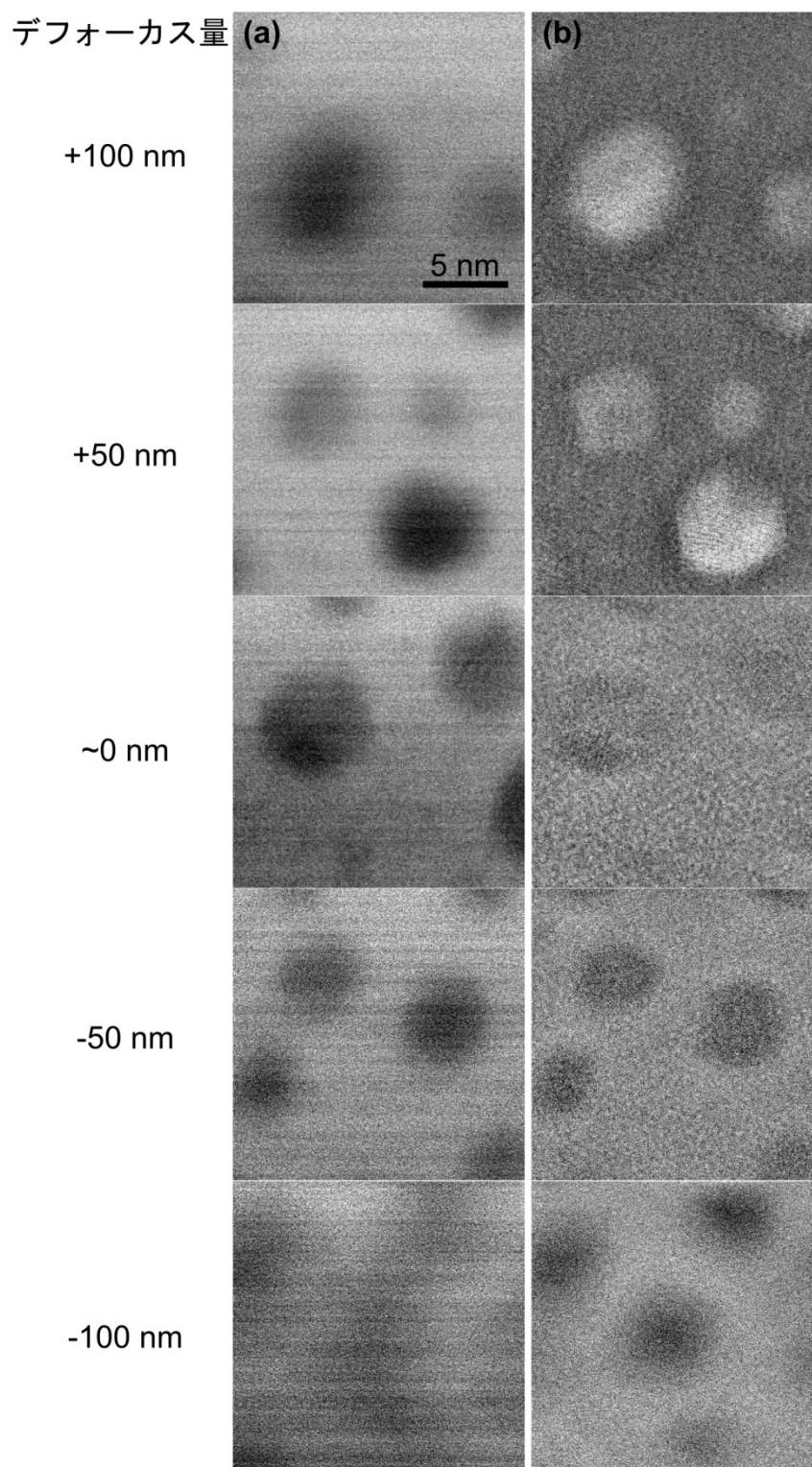


図 4.21 カーボン薄膜上の金微粒子のスルーフォーカスした再生像：(a)振幅像、(b)位相像：+がオーバーフォーカス、-がアンダーフォーカスを表す。

4-4-5 位相像による光軸方向の位置の推定

図 4.22(a)は、図 4.17(b)のグラフィットの位相像を拡大したものである。ここで、グラフィット粉末 A・B がそれぞれ暗いコントラストと明るいコントラストを示している。このコントラストの反転は上記で説明したように焦点位置の違いに由来するコントラストである。この場合、図 4.22(b)の模式図が示すように A・B はインフォーカスを基準にそれぞれ上下に位置していることになる。この A・B の光軸方向のシフトは環状アレイ検出器の各像のイメージシフト量から見積もることができる。図 4.22(c)(d)は環状アレイ検出器の $k=0$ と $k=12$ の検出器(図 4.4(a)参照)で得た像で、図中の白線と点線は像シフトを強調するためにグラフィット粉末の端に引いたものである。図 4.22(c)では、粒子 A が図 4.22(a)の位相像と比較して右にシフトしている。一方で B は左にシフトしている。逆方向に像がシフトすることは A と B がアンダー・オーバーフォーカスの状態にあることを示している。ここで、シフト方向は検出器の位置に依存しており、 $k=0$ の検出器に軸対称に位置する $k=12$ の検出器の像(図 4.22 (d))では、図 4.22 (c)の場合とすべて反対方向にシフトする。これらの結果は、図 4.22 (b)が示すように試料・検出器・電子線の幾何的な関係による理解と一致する。この結果は、再生した位相像には試料の深さ方向の情報が現れること示している。

図 4.22(c)(d)から A・B の光軸方向のシフト量を見積もるとそれぞれ約-40 nm と+30 nm となった。通常の走査透過電子顕微鏡像では、焦点深度が十数 nm なのでデフォーカスに伴い像がボケ、そして格子像は消えることになる。一方で、円環絞りをを用いれば焦点深度が拡大されるために、デフォーカスによる像のボケが少なくなる。本実験条件での焦点深度を(3.7)式により計算すると約±55 nm となり、A・B の光軸方向のシフト量よりも十分に大きい。これが、A・B はデフォーカスした状態にも関わらず格子像が見える理由である。光軸方向のばらつきがない試料であれば焦点深度は浅くてもよく、より大きな絞りを使うことが出来る。そして、より高分解能で高 SNR の像が得られる。このように、対象とする試料によって適切な絞りの大きさを選択する必要がある。

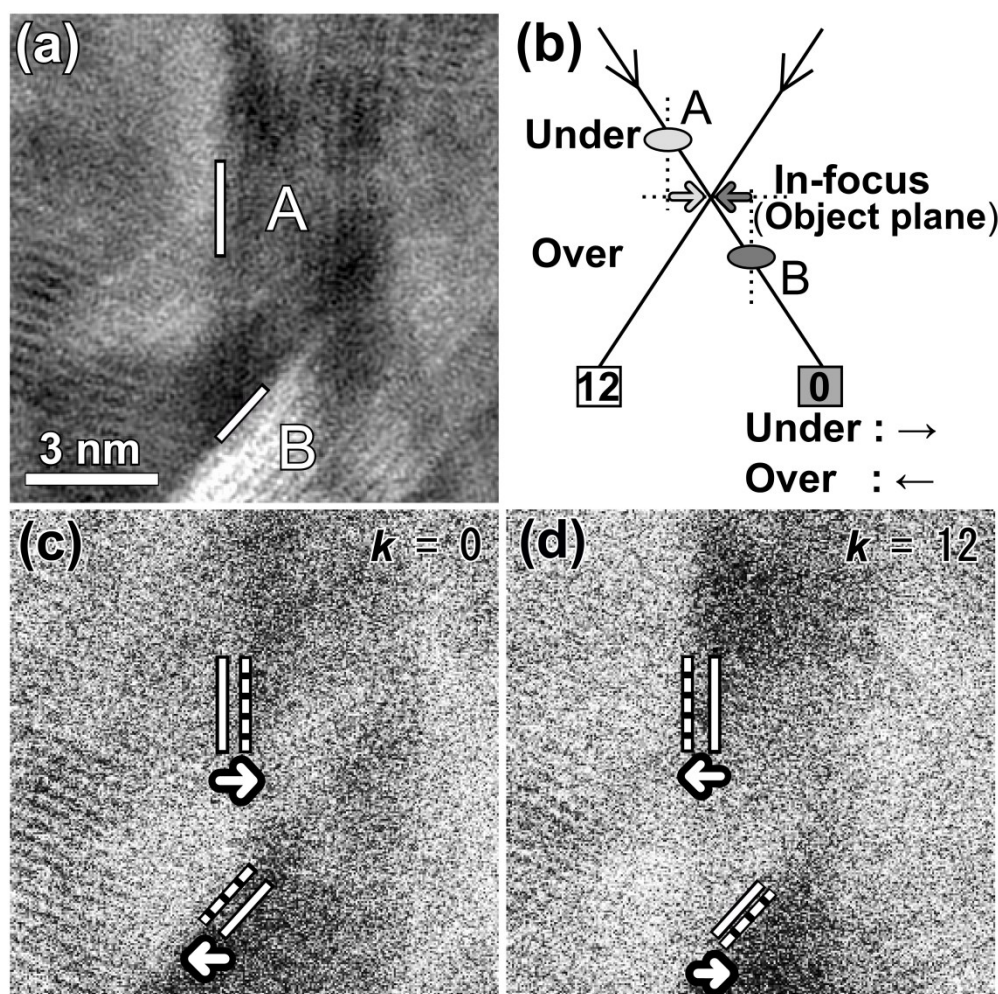


図 4.22 再生した位相像による光軸方向の位置の推定：

- (a) 図 4.17(b)のグラファイト粉末の位相像の $10 \times 10 \text{ nm}^2$ の領域の拡大表示
- (b) デフォーカスによる像シフトの模式図
- (c)(d) 環状アレイ検出器絵で得た像を $10 \times 10 \text{ nm}^2$ の領域の拡大表示
(図中の k 番号は図 4.4(a)の検出器の番号に対応する)

4-5 単結晶試料の波面再生

ABFP 法により原子分解能で波面再生について検討するために、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)の単結晶をイオンミリングにより薄片化した。イオンミリングは加速させたアルゴンイオン(Ar^+)を試料表面に当て試料表面の原子をはじき出すスパッタリング現象により、試料中心を薄片化させる。通常、薄片化が終

了を知るために試料中心を貫通させ、穴を開ける。今回は、中心の穴あけにエネルギーが 5 keV の Ar^+ を 1 時間照射し、仕上げ加工に、2.5 eV を 10 分、1.5 eV を 10 分、0.5 eV を 10 分間それぞれ Ar^+ を照射した。

図 4.23 に示すのはイオンミリングで薄片化した SrTiO_3 を [001] 入射で観察した実験結果である。この時、電子線の加速電圧を 200 kV、照射半角を 16.3–20.5 mrad、走査時間を 8.3 秒で観察した。また、波面再生処理の際に窓関数を用いて折り返し歪の影響を抑えた。図 4.23(a) に示すのが、環状アレイ検出器の 24 の像を足した環状明視野像であり、コントラストが薄いことが分かる。図 4.23(b) に示すのが、(a) のフーリエスペクトルである。フーリエスペクトル(図 4.23(b))を見ると、白い丸で囲った部分にスポットが現れており、スキャンノイズの影響が残っていることを示している。一方で、ABFP 法により再生した像とそのフーリエスペクトル(図 4.23(c)–(f))から、以下の点が分かる。

- ① フィルタリングによりスキャンノイズの影響を低減できる。ただし、8 の字フィルター上にあるノイズを低減することは難しい。
- ② 再生像のフーリエスペクトルでは、波面再生処理によりコントラストが増えることにより格子像によるスポットも鮮明になる。
- ③ 試料にダメージ層の影響がコントラストに大きく反映されている。

また、広い照射角を使用したにもかかわらず期待した分解能が得られなかった。STEM では、電気・機械的振動や温度変化などによりスキャンノイズを発生させる[75]。本研究で用いた、STEM は開発機なので外乱要因の対策は特に重要である。川崎[63]の解析によれば、特にターボ分子ポンプによる機械的振動が分解能を制限する要因となることが示されており、回転数やディフュージョンポンプに入れ替えるなどの対策が有効である。さらに、再生像では試料によるダメージ層のコントラストが確認できる。これは、イオンミリングにより薄片化したためである。ダメージ層が残っていると Sr や Ti-O カラムよりもコントラストが弱いであろう O カラムのコントラストを不鮮明にしてしまう。

図 4.24 に示すのが、ダメージ層によるコントラストを取り除くためにフーリエ空間で強いスポットのみを抽出するバンドパスフィルターを掛けた SrTiO_3 [001] の位相像(図 4.23(c))である。図の中心に白線で囲ってある領域を見ると矢印で示したように Sr・Ti-O カラムの間に O カラムの位置にコントラストを確認

できる。やはり、単結晶試料を観察し定量評価を行うにはダメージ層が残らない試料の薄片化が必要となる。ダメージ層が無い薄片化の方法として機械研磨[76]が有効であると思われる。本研究でも機械研磨での薄片化を試みたが数 nm の試料厚さまで加工するのは非常に難しく、熟練した技術が必要である。

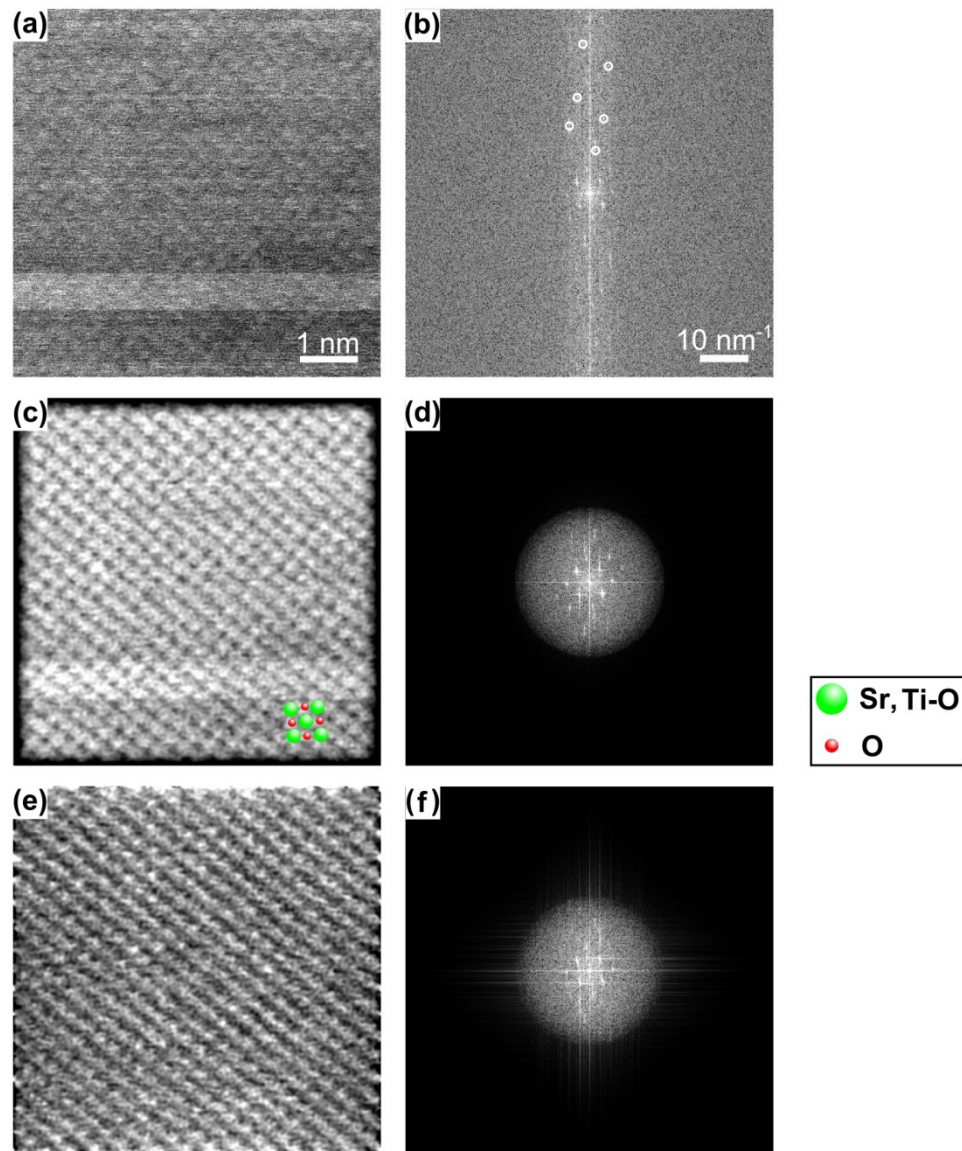


図 4.23 イオンミリングで薄片化した SrTiO_3 [001] の実験結果：

- (a) 環状アレイ検出器の 24 の和(強度像)と (b) そのフーリエスペクトル
- (c) 再生した振幅像
- (e) 再生した位相像
- (d) (f) 振幅像と位相像のフーリエスペクトル
- (白丸はノイズを表す)

また、O カラムを観察する際には、高いエネルギーをもつ電子線により原子が試料からはじき出されるノックオン・ダメージについても重要となる。これは、電子線の低加速化によりが非常に有効であることがわかっている[77]。また、試料構造をなるべく壊さずに観察するためには、試料に照射される電子の量(ドーズ量)も重要となる。そのため、ABFP 法を様々な試料に適用するためには低加速化・低ドーズ化についても検討が必要であろう。

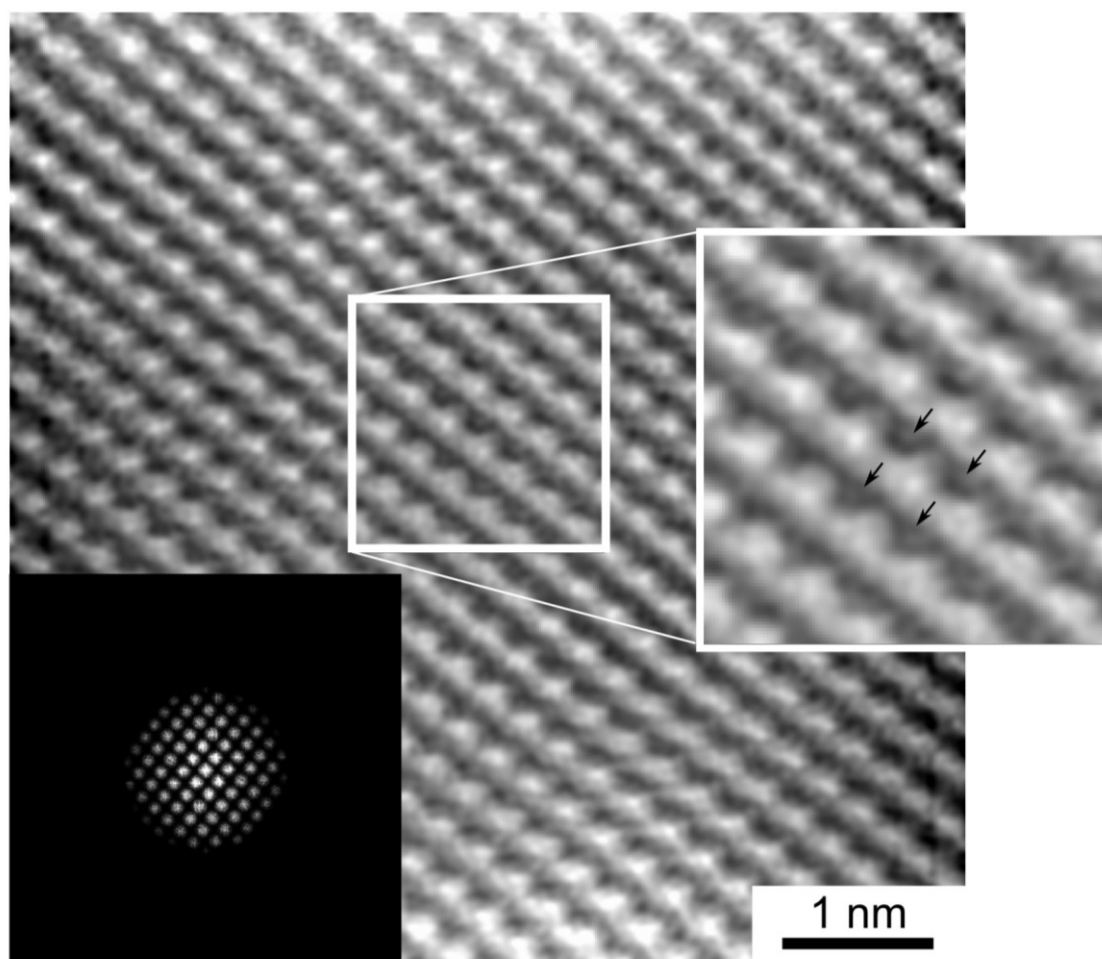


図 4.24 SrTiO₃ [001]の位相像（図 4.23(c)）にバンドパスフィルター（図中左下）を掛けた像：矢印は酸素カラムの位置を示している。

4-6 結言

本章では、環状明視野位相法のために環状照明・環状検出器・並列信号処理システムの開発の詳細について述べた。円環絞りは、タンタル板を最新の FIB 技術により高精度に加工することで作製した。また、シンチレータ・光ファイバー・光電子増倍管からなる環状アレイ検出器及びその信号を並列に処理するシステムを開発した。次に、開発したシステムにより結晶性の試料を用いて本手法の原理検証を行い、その有効性を確認した。さらに、本手法により高分解能位相像が取得可能であり、試料の光軸方向の位置情報の推定が可能であることを示した。一方で、単結晶の原子分解能観察ではダメージ層がない試料作製と高い装置の安定性が求められることが分かった。

像の低い空間周波数成分は正焦点の状態ではほぼ消えることを原理検証実験により明らかにした。これはバックグラウンドの像成分を失うことになるので、電子線ホログラフィーのように真空レベルからの位相差を知ることが出来ない。一方、高周波数成分は残るために格子像や原子カラムなどの位相像観察は可能である。以上の結果から、本手法が特に高分解能での試料構造の定量解析に適用しているといえる。

第5章 イメージ・シミュレーション による再構成波面の定量評価

5-1 緒言

試料が薄く、電子の散乱が 1 回以下しか起こらないとみなせる場合には試料下面の電子波の位相は試料の投影ポテンシャルを反映する。しかしながら、実際の試料は有限な厚みを持つため電子線は試料中で 2 回以上の散乱も起こすこととなる。試料中での電子の散乱が多くなればなるほど試料下面の電子波の位相は試料のポテンシャルと直接対応しなくなる。そのため、試料下面の位相を再生する手法は、この問題を解決することは出来ない。一方で、厚みを持つ試料においても試料下面の電子波の位相が試料厚さに対して比例して増加する範囲では投影ポテンシャルの定量的な評価が可能である。電子線ホログラフィーでは試料を晶体軸から傾けることで回折コントラストの影響を抑え、試料の平均内部ポテンシャルを測定できる[78]。しかしながら、環状明視野位相(ABFP)法では空間周波数の低い成分を再生できないため平均内部ポテンシャルを測定することが出来ない。従って、ABFP 法の有効性は原子分解能観察での定量的評価において発揮される。

本章では、環状明視野位相法により再生した位相像が結晶性の試料の投影ポテンシャルがどの程度の厚さに対してまで線形に位相変化し、定量化できるのかをマルチスライス法[66,67]を用いてイメージ・シミュレーションにより検証する。まず、単原子をモデルとして再生した位相像と原子番号の関係について調べる。さらに、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)の単結晶をモデルとして位相像と試料厚さの関係を調べ、試料中の原子カラム中の酸素濃度測定の可能性についても検討した[79]。

5-2 位相再生シミュレーションの概要・手順

現在よく用いられている試料中の動力学的散乱を考慮した像シミュレーションの手法は Bethe 法もしくは固有値法[67,80]と呼ばれているものとマルチスライス法[66,67]がある。マルチスライス法は Cowley と Moodie[81]によって提案された手法であり、特に周期性を乱す欠陥や界面のモデルを作製しやすい。そのため、高分解能のシミュレーションではマルチスライス法がよく用いられ、本研究でもマルチスライス法を用いた。

図 5.1 に示すのがマルチスライス法を用いた ABFP 法による像の計算手順の模式図である。まず、収差関数を含む対物絞りの形状をフーリエ変換することで、図 5.1(a)のようにホロコーンプローブを作る。この時、図 5.1(b)が示すように或る一点の試料位置に電子線が入射し、試料の第 1 層を通過後の散乱波を計算する。その散乱波が伝搬し、第 2 層に入射する。そして、第 2 層を通過後の散乱波を再び計算する。これを試料厚さ分だけ繰り返すことで試料直下の散乱波を計算する。その後、さらに試料直下の波面をフーリエ変換することで検出面上に変換することが出来収束電子線回折(CBED)パターンが得られる。そこで、検出器面を図 5.1(a)のように分割して各検出器における試料面上の 1 ピクセルの強度を取得する。一枚の像にするためにはこの手順を必要な走査領域だけ繰り返す必要があるので、計算に時間を要する。ここで、マルチスライス法を用いた環状アレイ検出器の像は、Kirkland のコード[67]を独自に改良したプログラムにより計算した。

本シミュレーションでは、加速電圧が 200 kV で動作させた冷陰極電界放出型電子銃を備えた収差補正走査透過電子顕微鏡を仮定した。さらに、ホロコーンプローブの照射半角を 15.4–20 mrad とし 24 チャンネルの環状アレイ検出器の検出角と一致させた。今回、仮定した試料厚さが 15 nm 以下と薄いために熱散漫散乱電子よりも弾性散乱した電子が支配的になる。そのため、シミュレーションでは原子の熱振動の効果は無視した。

無収差の状態でも部分コヒーレンスの影響は考慮しなければならない。まず、デフォーカス拡がりによる影響は 3-4-2 項で示したように焦点深度が十分に

深ければ無視できる。今回の条件ではホロコーンプローブの焦点深度が約 ± 14 nm であり、冷陰極電界放出型電子銃の持つ一般的なエネルギー広がり 0.5 eV と色収差係数 C_c を 1.5 mm と仮定するとデフォーカス広がり は約 ± 2 nm となり、再生した位相像への影響はほぼない。一方で、適切なプローブ電流量を確保するためには光源サイズの影響は無視できない。従って、試料面上での実効的な光源サイズは半値幅(FWHM)が 0.06 nm のガウス分布となると仮定した。この時、この半値幅はプローブ電流を 30 pA、電子銃の輝度を 2×10^{13} A/m² として試料面上での幾何的なプローブサイズにより見積もった。最終的なプローブサイズは回折限界と光源サイズによるプローブサイズの2乗和平方根より約 0.1 nm と見積もられた。

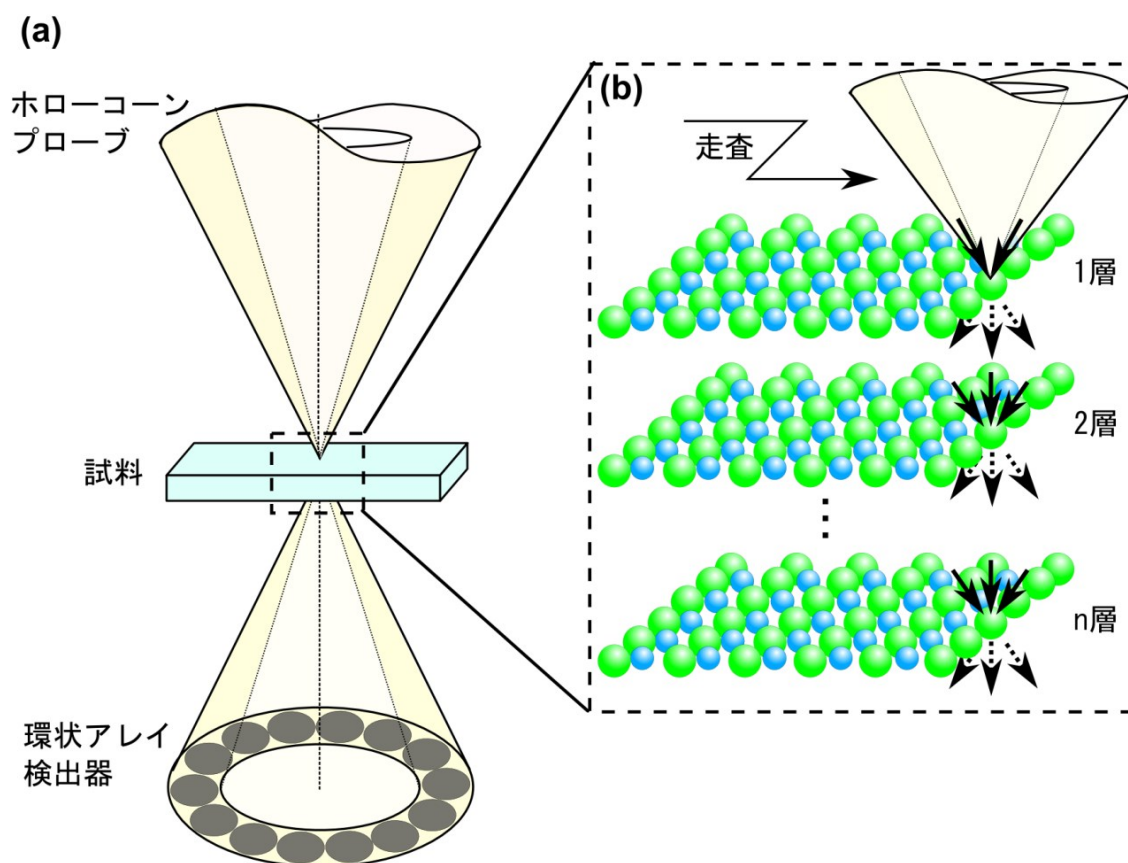


図 5.1 マルチスライス法を用いた環状アレイ検出器での各像の方法の模式図

ABFP 法での位相像の再生では、図 3.10 に示したように全方位の 8 の字フィルターを足し合わせることで、空間周波数の中帯域の重なりが弱くなる。そのため、波面の実部と虚部をフィルタリングした後、抽出された空間周波数の全帯域で 1 となるように規格化することで中帯域を強調した。

さらに、厚みを持つ結晶のシミュレーションでは ABFP 像と比較するために環状明視野(ABF)像も計算した。この時、ABF 法では照射半角と検出角はそれぞれ 22 mrad と 11–22 mrad とした。この時、ABF 法は照射半角と検出角以外は ABFP 法と同じである。本シミュレーションでは、照射半角の条件が ABFP 法(15.4–20 mrad)と ABF 法(0–22 mrad)ではわずかに異なる。これは、ABFP 法の場合は実験に条件と一致するように設定したからである。一方で、ABF 法では理論・実験的に良い結果が得られると報告されている照射半角を選んだ。ABFP 法の場合は、絞りの外径だけでなく内径によってもプローブサイズが小さくなる。そのため、この 2 つのプローブサイズはほぼ同じであり、その差は 5 % 以下であった。以上より、ABFP 法と ABF 像のコントラストは比較可能である。

5-3 再生位相像の定量評価

5-3-1 単原子モデルに対する再生位相差の原子番号依存性

図 5.2(a)に示すのが ABFP 法を用いて再生した銅原子の位相像である。位相像と原子番号の関係を求めるために、 $4\text{ nm} \times 4\text{ nm}$ ($512 \times 512\text{ pixels}$)の中心に単原子を置いて原子番号 1–103 の像を計算した。単原子位相像は、空間周波数が低い成分が欠如しているために、単原子を中心に負の値のリングを伴っている。本手法では、真空などの基準から位相差の絶対値を求めることが出来ないため、相対的な位相差を図 5.2(b)のよう最大値と最小値の差を最大位相差(maximum phase shift)として定義した。図 5.2(c)に示すのが ABFP 法での最大位相差を原子番号 Z に対してプロットしたものである。位相差は全体の原子番号 Z に対して単調増加せず、増減の変動を含んでいる。位相差が原子番号 Z に対してどの程度比例するかを知るために、図 5.2(c)の破線に示すように最小二乗法によりフィッティングカーブを求めた。フィッティングカーブの計算により最大位相差は Z

の 0.6 乗に比例することがわかった。この結果は、電子線ホログラフィーのシミュレーションで得られた位相差と原子番号の関係とよく一致している[60]。そして、 Z に対する位相差の変動は原子の電子配置によるものであると説明されており、その詳細な振る舞いまで電子線ホログラフィーと環状明視野位相法は一致している。これは相対的な位相差でも投影ポテンシャルが最大位相差を求めることで決定できることを示している。

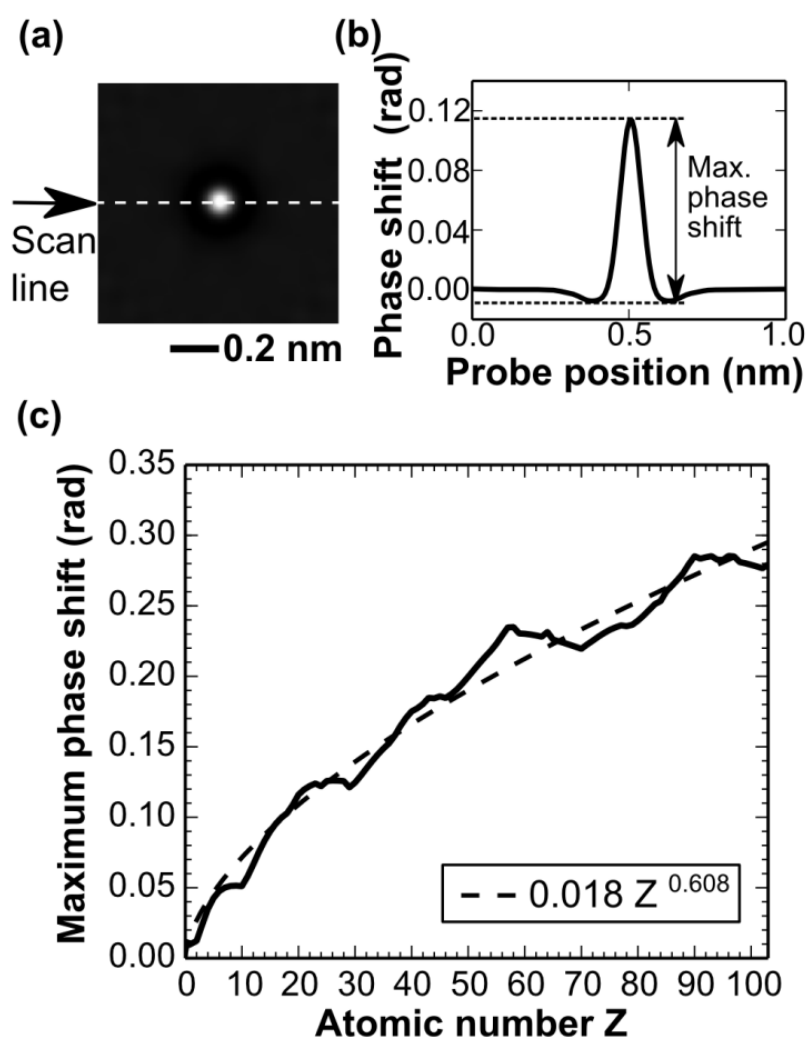


図 5.2 ABFP 法による単原子の位相像と原子番号の関係：

- (a) 単原子(銅原子)の環状明視野位相像
- (b) 単原子位相像(a)の矢印方向のラインプロファイル
- (c) 原子番号に対する単原子による最大位相差：
(波線は最小二乗法によるフィッティングの結果を表す)

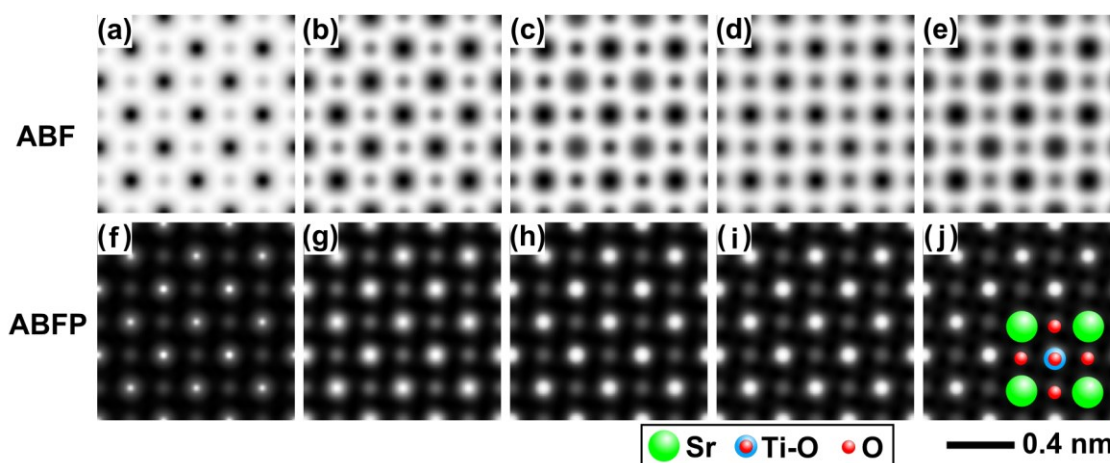


図 5.3 試料厚さが異なる ABF (上部) と ABFP (下部) :

試料厚さが (a) (f) 3 nm, (b) (g) 6 nm, (c) (h) 9 nm, (d) (i) 10 nm, (e) (j) 15 nm

像のコントラストと原子番号の関係は結晶の組成や構造を評価するために重要である。高角散乱環状暗視野(HAADF)法ではそのコントラストは原子番号の2乗に比例することがよく知られている。そのため、結晶中の軽い原子が相対的に検出しにくい。ABFP法では、コントラストが原子番号の0.6乗に比例するために軽い原子と重い原子を含む結晶中で軽い原子を比較的強調して表される。そのため、走査透過電子顕微鏡の結像法の中で、ABFP法は結晶中での水素やリチウム、酸素などの軽い原子の評価に適していると考えられる。

5-3-2 完全結晶の場合の試料厚さと位相差の関係

図 5.3 に厚さが異なる[001]入射の SrTiO_3 単結晶の ABF 像と ABFP 像を示す。ここで、スーパーセルは SrTiO_3 [001]のユニットセル(64×64 pixels)が 16×16 個で構成されている。ABFP 像は 15 nm の試料厚さまですべての原子カラムがはっきりと白いコントラストで表れていることがわかる。この特徴は原子カラムが黒いコントラストとして現れる ABF 像も同様である。ABFP 像と ABF 像では、Ti-O カラムと Sr カラムのコントラストがほぼ同様である。そのため、O カラムはすぐに見分けることが出来るのに対して Ti-O カラムと Sr カラムは像を見ただけでは直感的に区別することは出来ないが、この 2 つは高角散乱環状暗視野(HAADF)像を同時にとることで区別が可能となる。Ti-O と Sr の原子番号はそれ

ぞれ 22+8 と 38 である。ABFP 法では図 5.2(c)が示すように原子番号の 0.6 乗に比例するために、Ti-O カラムと Sr カラムはそれぞれ $(Z_{\text{Sr}})^{0.6} = 8.6$ 及び $(Z_{\text{Ti}})^{0.6} + (Z_{\text{O}})^{0.6} = 9.9$ に比例する。そのため、直感的に約 10 %のコントラストの違いを見分けるのは難しい。一方で HAADF 像ではコントラストが原子番号の 2 乗に比例するのでこの 2 つのカラムのコントラストの差は約 60 %となり容易に見分けることが可能となる。従って、走査透過電子顕微鏡の利点の一つである複数の結像モードを一度の走査で得ることで結晶構造の直感的な解釈が可能となる。

図 5.4 は試料厚さに対する ABF 像の強度(I_{max})と ABFP 像の位相差(ϕ_{max})である。この位相差と強度は図 5.2(a)(b)に示したように計算像の原子カラム上の横方向のラインプロファイルからカラムの最小値と最大値の差を測ることによって決定した。ABF 像ではすべてのカラムがその強度に対して試料厚さ約 2nm まで線形に増加することがわかる。一方で、ABFP 像ではその関係は試料厚さ 4nm で広がっていることがわかる。また、どちらの結像法でも、試料厚さが増加すれば位相差と強度は振動する。これは、試料中の動力学的散乱の効果であり、厚い試料中ではこの影響を避けることが出来ない。

ABFP 法は試料厚さに対するコントラストの線形性が ABF 法と比べてわずかに増加しているが、この違いは実際には大きな利点となる。試料厚さ 2 nm 以下という非常に薄い試料の作製はとても難しく、試料作製過程や高いエネルギーの電子の照射により試料はその表面にダメージが入りやすい。そのようなダメージ層が薄い試料にあると結晶の原子構造を不鮮明してしまうのでコントラストの評価をより困難にする。そのため、より厚い試料を評価できる ABFP 法は実用的な方法であると考えられる。

図 5.4 で酸素カラムのみに着目すると ABF 像の強度の曲線は試料厚さ約 10 nm まで線形に増加し、ABFP 像の位相差は試料厚さが約 6 nm まで増加している。これは他のカラムと比べてより厚い試料を評価できることを示している。しかしながら、実際の酸化物の結晶では、酸素カラムは一般に空孔を含んでいるために、そのような線形の増加は常に起こらない。そのため、酸素空孔の影響を知る必要がある。これは以下に記述する。

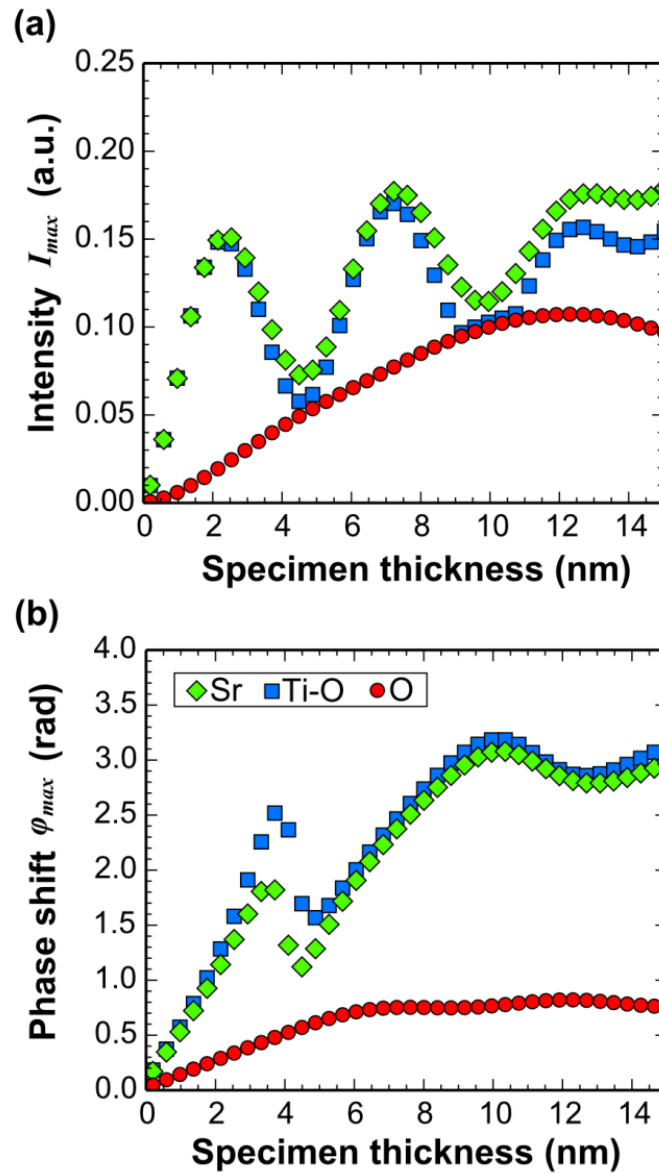


図 5.4 ABF 像の (a) 強度 (I_{max}) 及び ABFP 像の (b) 位相差 (ϕ_{max}) と各原子カラムの関係

5-3-3 酸素空孔を含むモデルとその影響

以上の結果は、環状明視野位相が完全な結晶に対して有効に定量評価できることを示している。ただし、上記のように多くの場合、実際には結晶は不完全な状態である。不完全な結晶に対する環状明視野位相法の有効性を明らかにするために、原子カラム中に酸素空孔を含む場合を考える。酸素空孔の測定は酸

化物イオン伝導体の性質が重要となる固体燃料電池などの工業材料の特性を理解する助けになるはずである。結晶中の酸素空孔について環状明視野位相が定量評価することが出来るかどうかを調べるために、酸素空孔を含む SrTiO_3 のモデルを作製した。

図 5.5(a)の示すのが矢印は本来あるべき酸素を含まないカラムを示す SrTiO_3 のスーパーセルで、 SrTiO_3 のユニットセルが 8×8 (512×512 pixels) だけ並んだ状態である。このような結晶中の空孔を考える場合、空孔を含むスーパーセルが 1 周期ずれた空孔の影響を受けないようにするために十分に大きなスーパーセルを考える必要がある。この影響を評価するためには完全結晶の像から空孔を含むスーパーセルで計算した像を引き算してやれば良い図 5.5(b)に示すのが ABFP 法で用いる 24 枚の像を足し合わせた像の酸素カラムがすべて空孔である場合と完全結晶の場合の引き算の結果である。ここで、試料厚さは 6 nm である。さらに、空孔の影響を評価するために図 5.5(b)の破線上のラインプロファイル(図 5.5(c))を取ると、この影響は空孔を含む点中心として約 1 nm までしか影響が出ないことがわかる。そのため、このシミュレーションでは十分な大きさのスーパーセルを確保できていることがわかる。

図 5.5(d)に示すのが ABFP 像の完全結晶の場合から酸素カラムがすべて空孔である場合を引き算した結果である。ABFP 法の強度像と同様に引き算を行えば空孔が他のカラムに与える影響も評価出来る。他のカラムに影響を与えていないならば酸素カラムだけ残るので図 5.2(b)のようになるはずだが、実際には図 5.5(d)を見ると隣接する Ti-O カラムや Sr カラムのみに影響を与えていることがわかる。これを定量的に評価するためにラインプロファイルを図 5.5(e)に示す。図 5.5(e)の矢印が示している点は Ti-O カラムがある点であり、酸素カラムが全て抜けた影響は約 0.02 rad であることがわかる。このように、酸素カラムの原子が全て抜けても(16 原子)、隣接カラムには酸素単原子の ABFP 法により再生した位相差 0.05 rad の半分で十分に小さい。

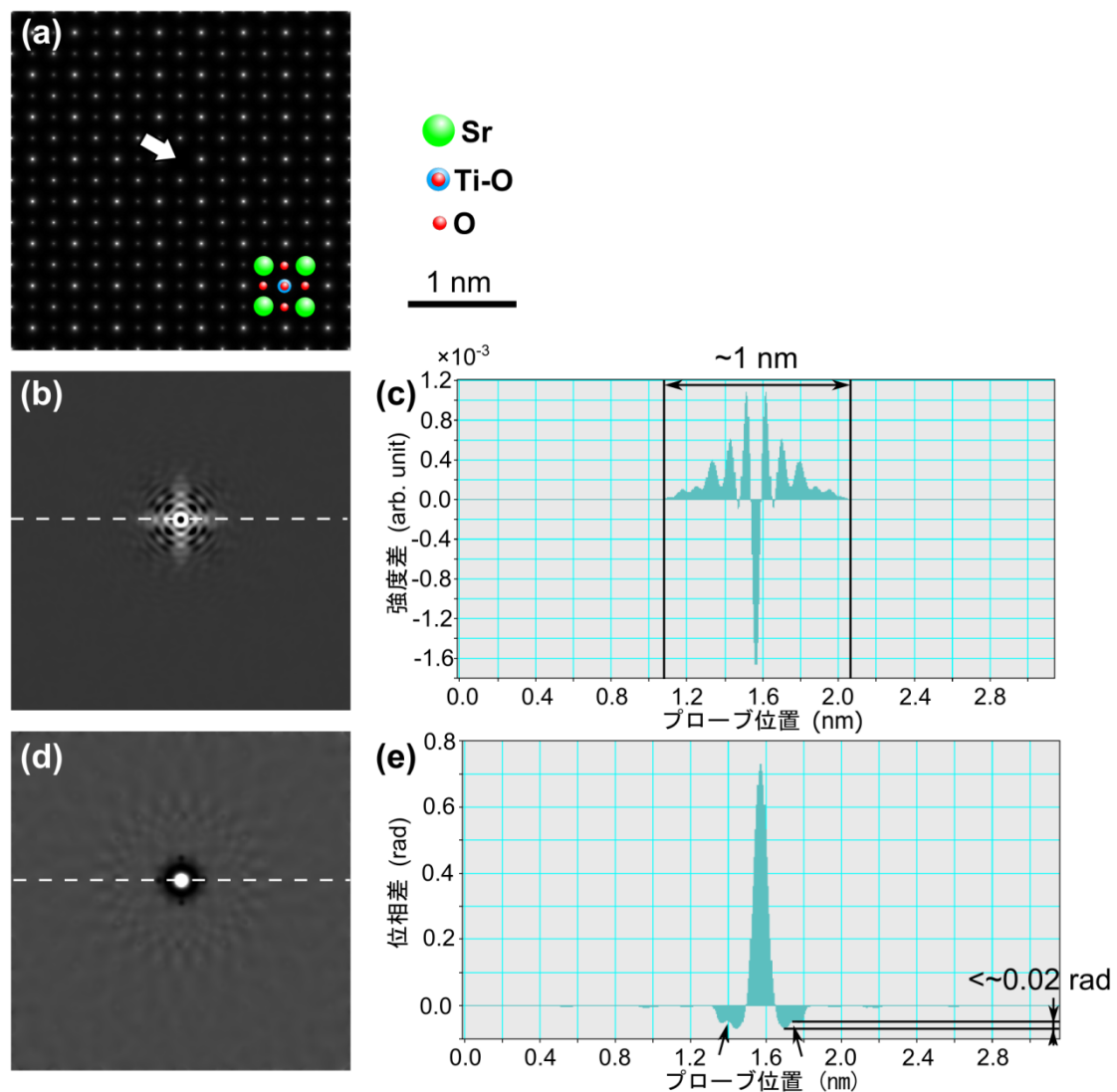


図 5.5 酸素空孔を含む試料モデルと像に対する影響：

- (a) 酸素空孔を含む SrTiO₃ [001] のモデル
- (b) 環状アレイ検出器で得た 24 枚の和の強度像：完全結晶のモデルから空孔を含むモデルの引き算
- (c) (b) の破線のラインプロファイル
- (d) 環状明視野位相により再生した位相像：完全結晶のモデルから空孔を含むモデルの引き算
- (e) (d) の破線のラインプロファイル

5-3-4 酸素原子の占有率の定量解析

図 5.6(b)(c)に $\text{SrTiO}_3[001]$ の ABF 像と ABFP 像をそれぞれ示す。図 5.6(a)で示されている矢印のように中心の酸素カラムは空孔を含んでいる。酸素カラムの酸素原子の占有率は 0–100 % まで変化させた。試料厚さは 6 nm で酸素カラムが 100% の時は 16 の原子が存在出来る。ここで、図 5.6(d)–(f)に示すような 4 つの異なる酸素空孔の配置を持つモデルをそれぞれの占有率に対して作製した。その配置は、酸素原子がカラム中の下に集中するもの(図 5.6(d))と上に集中するもの(図 5.6(e))、そして残りの 2 つは図 5.6(f)が示すようなカラム中で出来る限り均等になるようにしたものである。そのため、図 5.6(b)(c)に示した像はこの 4 つの配置の像を平均したものである。これらの像は酸素空孔を含むカラムの ABF 像の強度と ABFP 像の位相差は占有率の増加とともに増えることがわかる。

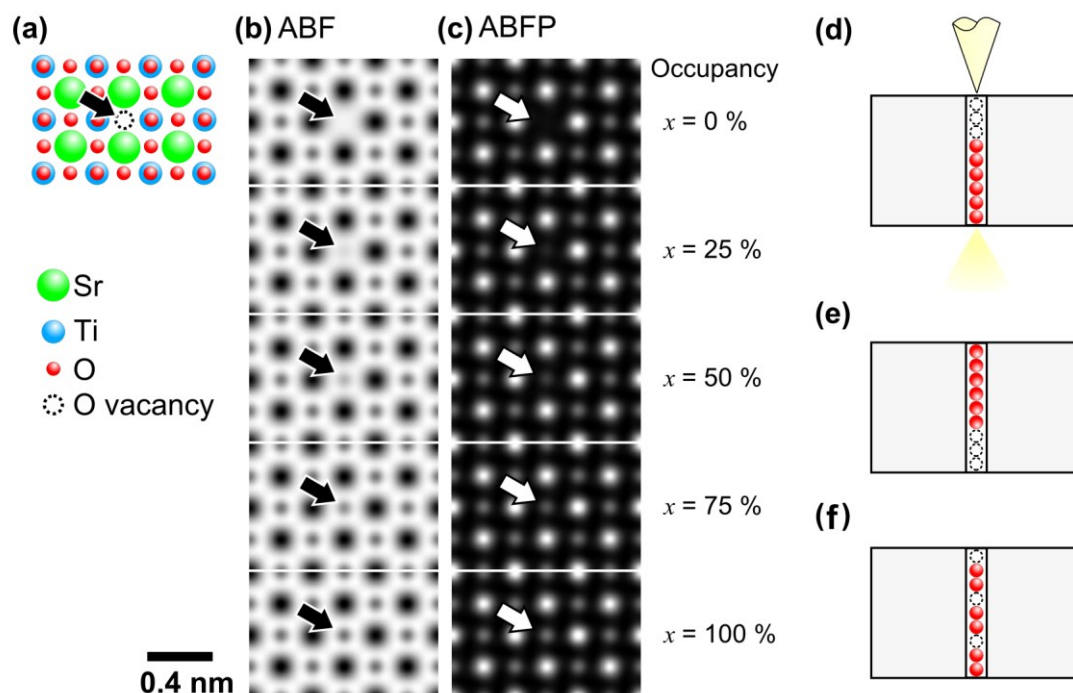


図 5.6 酸素空孔量を変化させた場合のモデルとその結果：

- (a) 酸素空孔を含む SrTiO_3 [001] の投影構造
- (b) (c) 試料厚さが 6nm の酸素カラム中の原子の占有率が異なる環状
ABF 像(b)と ABFP 像(c)
- (d) – (f) 酸素カラム中の原子の配置

原子カラム中の酸素濃度を定量的に評価するために、厚さ 3 nm、6 nm、9 nm の試料中の酸素原子の占有率に対する ABF 像の強度 $I_{\max}(\text{O})$ と ABFP 像の位相差 $\phi_{\max}(\text{O})$ を図 5.7 に示す。ABF 像(図 5.7(a))では平均値は酸素の占有率に比例して増加する。しかしながら、4 つの異なる酸素空孔の配置の最大値と最小値を表しているエラーバーがどの試料厚さでも大きい。この傾向は Findlay ら[18]のシミュレーション結果と一致する。例えば、試料厚さ 6 nm の場合を見ると、占有率が 65 % の場合 ± 25 % の誤差を含むことがわかる。これは酸素原子 10 ± 4 個に対応する。一方、ABFP 像(図 5.7(b))では、位相差はどの試料厚さに対しても線形に増加し、ABF 像の場合と比べてエラーバーが明らかに小さい。試料厚さ 9 nm の場合には他の試料厚さと比べてエラーバーが大きくなるが、試料厚さ 6 nm 以下の場合にはエラーバーが酸素単原子の位相差に比べ半分以下となるので、ABFP 法で酸素原子 1 つ 1 つの計数が可能である。

以上の結果は次のように理解することが出来る。厚い試料に対してプローブの焦点深度がより長ければ正確な投影像を表し得る。まず、本条件における ABF 像の焦点深度は約 ± 5 nm であるために、試料厚さに対して焦点深度が十分ではなく 4 つの組み合わせで強度が変動してしまっている。一方で、ABFP 法の場合の焦点深度は約 ± 14 nm となる。これは、試料厚さ 3 nm、6 nm の場合には十分な焦点深度がある。これに加えて、厚い試料では非線形結像成分の影響も無視でなくなる。非線形結像成分は ABF 法では低減が出来ないが、ABFP 法では低減することが出来る。そのため、ABFP 法による位相差の線形性は投影ポテンシャルを再生可能であるといえる。また、試料厚さ 9 nm では 1 つの酸素原子を計数することは難しいが、ABFP 法ではおよそその酸素濃度を知ることが可能である。

ただし、厚い試料では、結晶中での動力学的散乱の効果により位相差が単純に投影ポテンシャルを反映しなくなる。この効果はいかなる位相再生法でも避けることが出来ないが、図 5.7(b)が示すように試料厚さ 9 nm でも占有率が 25 % の違いならば区別できる。一方で、この厚さ以上の酸素濃度の測定は難しいと考えられる。まず、試料厚さが増加すれば十分な焦点深度が確保できなくなる。焦点深度は円環絞りのスリットの幅を狭くすれば拡大することが可能であるが、

あまりに細すぎるスリットの円環絞りの像の信号対雑音比は非常に低くなるので実用的ではない。加えて、本手法は非線形結像成分を完璧に取り除くことは出来ない。これにより、位相差が線形に試料厚さに対して正しく変化しなくなる。従って、環状明視野位相法によるカラム中の酸素濃度の定量的な計測は試料厚さ 9 nm までに限られるであろう。

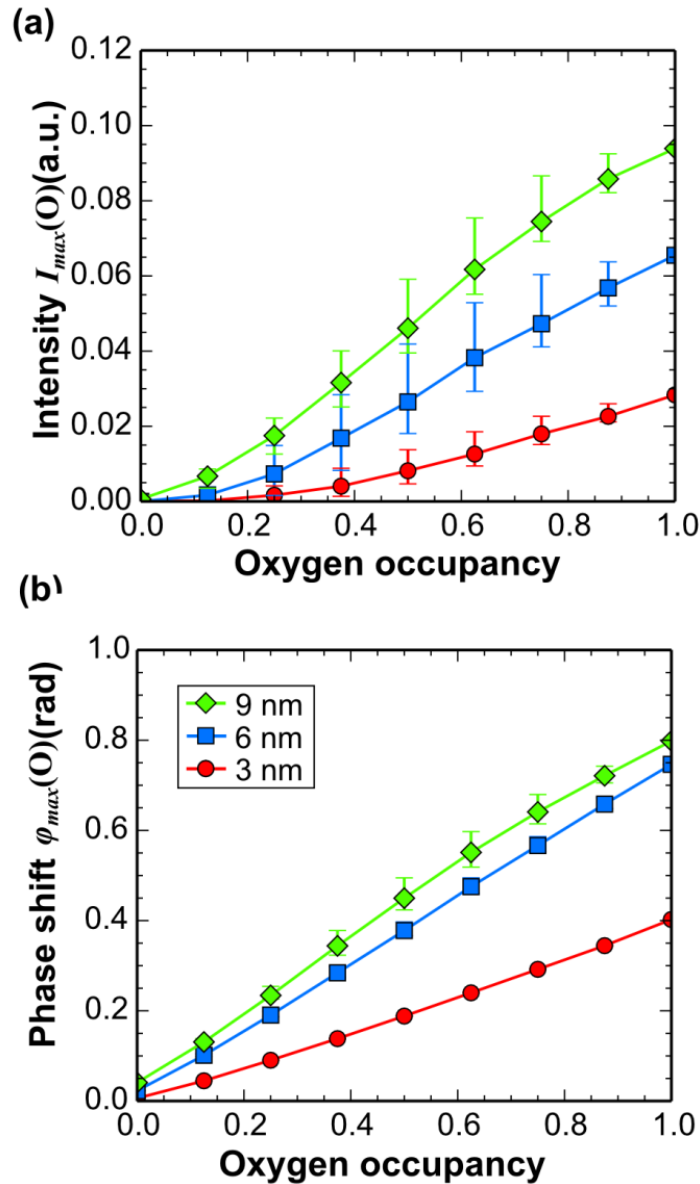


図 5.7 試料厚さ 3, 6, 9 nm における酸素占有率に対する酸素カラムの ABF 像の (b) 強度 $I_{max}(O)$ と ABFP 像の (a) 位相シフト $\phi_{max}(O)$ の平均値 : エラーバーの最大値と最小値は 4 つの酸素カラム中の原子配置のいずれかに対応する。

5-3-5 ショット雑音の影響

以上の結果は、シミュレーション像が雑音を含まない場合の結果を考えてきた。実際には像質は検出器に照射される電子の統計的な雑音であるショット雑音により制限される。その場合、1 原子の位相差が検出可能なかを知らなければならない。ここで、像の1 ピクセルあたりの滞在時間を t (s) とし、検出器上の電流量(dwell time) I (A) と考えると平均電子数 μ (個) は、

$$\mu = I \times t / e \quad (5.1)$$

となる。ここで、 e は電気素量である。検出器に到着する電子はポアソン過程でモデル化すること出来るため、この検出器で得られる像の信号対雑音比は μ の平方根で表される[55]。

$$\text{SNR}_e = \sqrt{I \times t / e} \quad (5.2)$$

環状アレイ検出器では、4-2-2 節で示したように検出器に到着した電子が光子に変換され、再び電子に変換されるため、この分布は複合ポアソン過程となるが、今回は簡単のために入力信号対雑音比としてポアソン分布のみで考える。従って、ショット雑音の影響は、雑音がないシミュレーション像に平均 μ のポアソン分布となるランダム雑音を掛けることで考慮することが出来る。

図 5.8 に SrTiO_3 に雑音を重畳したシミュレーション結果を示す。図 5.8(a)に示すのが $\mu=144$ 個の場合のポアソン分布に従うようにランダムに計算した雑音のみの像である。 $\mu=144$ 個は、環状アレイ検出器の分割数が 24 個の時、ホロコーンプローブ電流を約 36 pA、dwell time を 20 μs と仮定した時の 1 つの検出器の 1 ピクセルあたりの平均電子数である。従って、この時の SNR_e は 12 となる。図 5.8(b)は SNR_e が 12 の 24 枚の各像を足し合わせた試料厚さが 6 nm の SrTiO_3 [001]の強度像である。この場合、 SNR_e は約 5 倍信号対雑音比が改善した状態になる。

この方法で SNR_e を求めるにはプローブ電流を知らなくてはならないので、環状明視野位相像のみからは SNR_e を定義できない。Jones ら[82]は実際の像に対してフィルタリングを施すことによりバックグラウンド・信号・雑音を分け、信号の標準偏差と雑音の標準偏差により信号対雑音比 SNR_i を定義している。今回

はシミュレーション像なので信号と雑音を容易に分離し SNR_i を求めることが出来るので次のように計算できる。

$$SNR_i = \frac{\sqrt{\text{var}(Image_{true})}}{\sqrt{\text{var}(Image_{true} - Image_{noise})}} \quad (5.3)$$

ここで、 $\text{var}(\dots)$ は分散を表し、 $Image_{true}$ は雑音のない真性の像を表し、 $Image_{noise}$ は雑音に加わった像を表す。従って、図 5.8(b) の SNR_i は約 5.3 となる。図 5.8 (c)(d) に示すのが以上の条件により得た像より再生した位相像から分離した雑音 (図 5.8 (c)) とその位相像 (図 5.8 (d)) である。この場合の SNR_i を求めると約 79.3 となり、強度像の SNR_i の約 15 倍となる。このようなショット雑音に対しては位相再生処理に用いる 8 の字フィルタリングが雑音の低減に有効であることを示している。また、図 5.8 (c) の雑音のみ像の絶対値の平均は約 4×10^{-3} rad であり、酸素原子 1 つの位相差約 0.05 rad と比べても十分に小さい。シミュレーションで仮定した電流量と dwell time は酸素原子 1 つを ABFP 法により計数するのに十分である。

強度像に対して ABFP 像で信号対雑音比 SNR_i が劇的に改善した理由は以下の通りである。まず、試料が非常に薄い場合は、電子線の位相を再生することにより強度像と比較してコントラストが高くなる。これは信号量の増加に対応する。さらに、量子雑音はすべての空間周波数帯域を含むので、環状アレイ検出器で得た像のフーリエスペクトル中に幅広く分布する。8 の字フィルタリングを適用すれば大半の空間周波数を制限することになるので、雑音を低減する効果がある。従って、環状明視野位相法は信号量の増加と雑音の低減を両立することが出来るので劇的な信号対雑音比の改善がなされた。

もちろん、像に影響を与える雑音は上記のショット雑音だけではない。例えば、走査透過電子顕微鏡では試料を走査して像を作るために外的要因により走査が揺らぐスキャンノイズが発生する。スキャンノイズを低減するためには装置のより一層の安定性が要求される。一方で、画像処理によりこの影響を改善することが出来る手法が提案されていて[82,83]、この影響もある程度抑えることが出来る。従って、再生した位相像によりカラム中の酸素濃度を定量的に評価

することが可能であると考えられる。

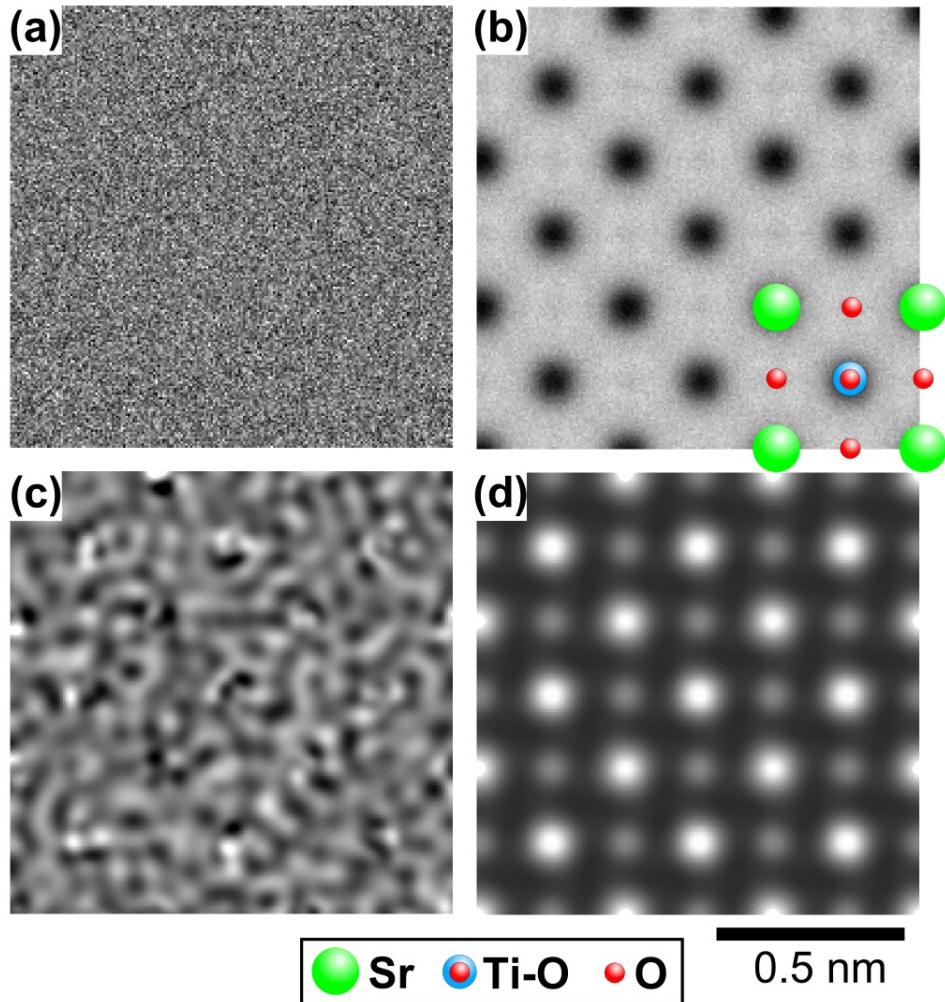


図 5.8 SrTiO_3 に雑音を重畳したシミュレーション結果：

- (a) $\mu = 144$ 個の場合のポアソン分布に従う雑音のみの像
- (b) 雑音を含む環状アレイ検出器の像の 24 枚の和である強度像
- (c) 8 の字フィルタリング後の雑音のみの像
- (d) 雑音を含む ABFP 法により再生した位相像

5-4 厚い試料への環状明視野位相法の適用の限界

上記の条件では、ABFP 法は数 nm 程度の試料厚さまで薄片化しなければ位相差の定量評価を実現できなかった。広く一般に ABFP 法が応用されるようになるには、試料が容易な厚い試料で定量評価をできる用にならなければならない。そこで、円環絞りの内/外径の比を 77% から 85% に固定し、照射角を増やした場合の各原子カラムの位相差と試料厚さの関係を図 5.9 に示す。図 5.9(a) は、最大照射半角を 20 mrad とした場合の結果であり、図に示すように単純に円環絞りのスリットを細くするだけでは、図 5.4(b) と比べ各原子カラムの曲線が線形に変化する試料厚さはほとんど変わらない。図 5.9(b) に示すのが、最大照射半角が 30 mrad とした場合の結果である。このとき、試料厚さに対して単調に増加する領域が Sr・Ti-O カラムでは約 6 nm、O カラムでは約 8 nm となる。これは、図 5.10 に示すように、分解能が向上することにより各原子カラムが分離し、お互いに影響を与えなくなったためであると説明できる。最大照射半角が 40 mrad の場合の図 5.9(c) では、試料厚さに対する線形性が図 5.9(b) よりも低下し、単純に照射角を増加させることでは各カラムの線形性は増加しないということが分かる。図 5.11 は(3.7)式により円環絞りの内/外径比を 85 % と一定にし、最大照射半角 α_{max} を増やし焦点深度 (DF) を計算したものである。円環絞りでも通常の円孔絞りと同様に、照射角を増やすと焦点深度が浅くなる。今回の場合、図 5.9(c) の条件では約 ± 5 nm となり、試料厚さに対して必要な焦点深度が確保できなくなったため位相差の試料厚さに対する線形増加が制限されたと考えることができる。

このように、円環絞りのスリットの幅を細くしても、照射角を広げても、各カラムの位相差の線形性は、比較的試料作成しやすい 10 nm を超える試料厚さには達することが出来ない事がわかる。これは、試料中での電子の動力学的な散乱が避ける事が出来ないことが原因である。本手法でコントラストを線形に評価できる試料厚さは数 nm であり、厚い試料で定量的に位相像を評価するには、位相差の線形性によらない解釈が今後必要であると言える。

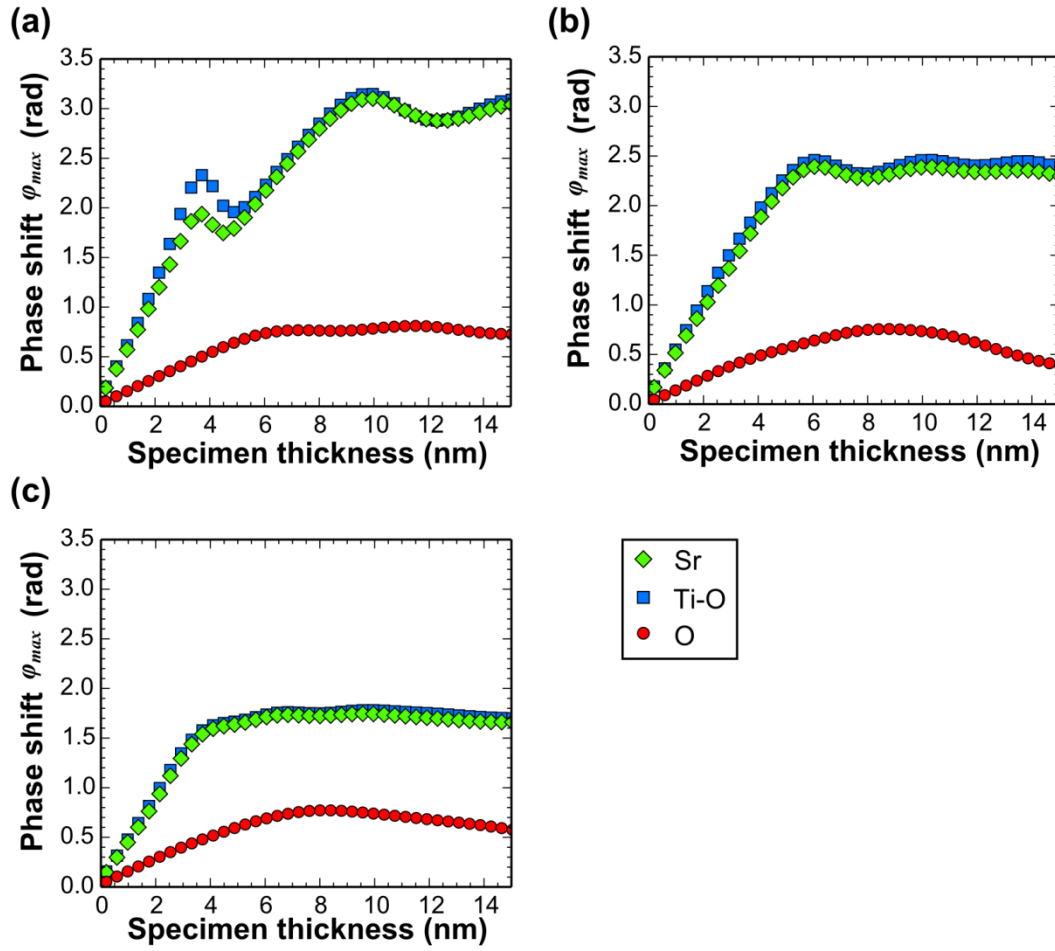


図 5.9 照射角を変えた場合の再生した位相差(ϕ_{\max})と各原子カラムの関係：
最大照射半角が(a) 20 mrad, (b) 30 mrad, (c) 40 mrad とした場合の結果。

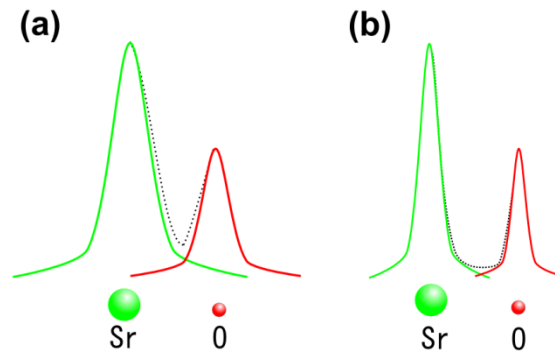


図 5.10 照射半角増加による分解能向上の効果の例：(a)の場合より(b)のように分解
能が向上することで各原子カラム間影響が少なくなる。

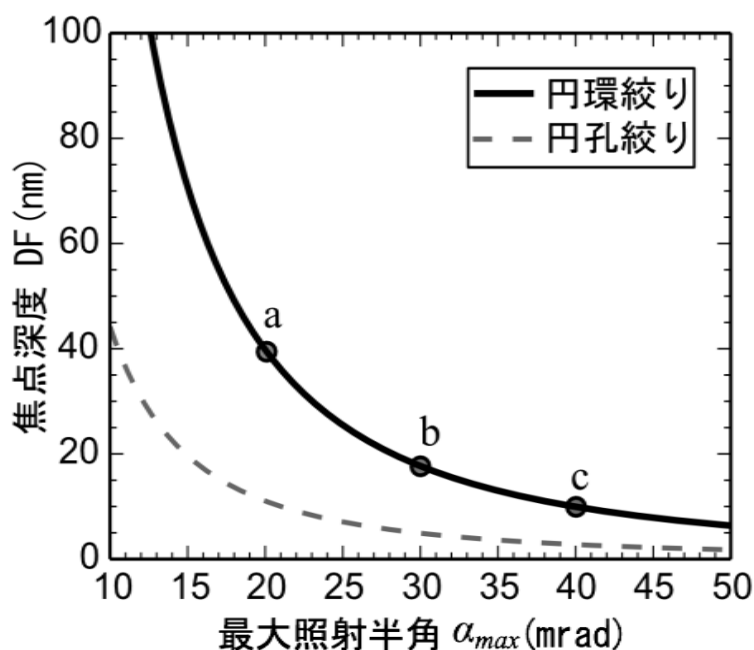


図 5.11 照射角の増加による焦点深度の減少：

図中 a-b は図 5.9(a) - (b) にそれぞれ対応する。

5-5 結言

本章では、ABFP 法がどれだけ投影ポテンシャルを正確に表し得るのかをイメージ・シミュレーションを用いて定量的な評価を行った。まず、再生した位相像と原子番号の関係を調べ、プローブサイズが 0.1 nm のとき再生した位相差が原子番号 Z の 0.6 に比例し、結晶中の相対的に軽い原子の観察に適していることがわかった。さらに、単結晶である SrTiO_3 [001] をモデルに試料厚さを考慮したイメージ・シミュレーションを行い、ABFP 法は ABF 法よりも 2 倍の厚さまですべてのカラムが線形に比例することがわかった。これに加えて酸素カラムに空孔を含むモデルを用いて酸素濃度の測定についての検討を行った結果、プローブ電流: 36 pA, dwell time: 20 μs の場合には十分な信号対雑音比があり、ABFP 法は試料厚さ 6nm までは酸素原子 1 つを計数することが出来ることを示した。また、本手法の限界も示され、動力的散乱の影響が強くなる厚い試料には定量的な評価に用いるのが難しいこともわかった。

本シミュレーションでは試料が薄いために原子の熱振動の影響が十分に無視

できると仮定できるが、現実の試料では原子は静的な状態ではなく常温でもわずかに振動している。そのため、実験結果とシミュレーション結果をより定量的に比較するためには原子の振動の効果を取り入れたシミュレーションを行うためのプログラムの改良が必要となるであろう。

第6章 総括

本論文では、走査透過電子顕微鏡を用いた新たな位相再生法である環状明視野位相法を実現し、理論・実験の両面から本手法の有効性を示したものである。以下各章ごとの要旨をまとめる。

第1章では、収差補正された走査透過電子顕微鏡の構造とその結像法について概略を説明した。さらに、これらの結像法の課題として位相回復問題を示し、走査透過電子顕微鏡と透過電子顕微鏡の相反性及び現在行われている電子顕微鏡における位相再生法の特徴を明らかにした。走査透過電子顕微鏡における位相再生の高分解能観察時での課題を明らかにして、新たに提案された環状明視野位相法の走査透過電子顕微鏡での有用性を示し、本研究の目的を述べた。

第2章では、走査透過電子顕微鏡での Cowley による結像理論に基づき、軸上明視野検出器・環状暗視野検出器・軸外明視野検出器での像コントラストの特性を説明した。さらに、部分コヒーレント照明下に理論を拡張し、像に与える影響を議論した。

第3章では、環状明視野位相法の原理について説明した。本手法の光学系と波面再生のプロセスの概要を述べるとともに、第2章で導出した軸外明視野検出器での像強度からそのフーリエスペクトル解析を行い、8の字フィルタリングの根拠を説明した。また、検出器の大きさを考慮した場合の軸外明視野検出器でのフーリエスペクトルを明らかにして、検出器の大きさが無限小な場合の8の字フィルターを適用できることを示した。さらに、円環紋りが像に与える影響を議論し、波面再生時に問題となる非線形結像成分の除去に効果があることを示した。最後に、フィルター幅の最適化とフィルターの中帯域の強調について検討した。

第4章では、環状明視野位相法実現のための円環紋り・環状アレイ検出器・並列信号処理システムの開発及び走査透過電子顕微鏡においての本手法の原理検証について述べた。円環紋りは最新の集束イオン加工装置（FIB）を利用することで高精度に加工することが出来、さらに円環紋り作製の際に問題となる加工時間を大幅に短縮することで、様々な大きさの円環紋りを作製することに成功した。環状アレイ検出器は、直径 0.5 mm のプラスチック製の光ファイバーの端面を並べ、検出器面を分割することで実現した。さらに、検出器の信号を並列に処理するシステムを開発し、環状アレイ検出器によりリアルタイムでの像観察と複数枚の像の同時記録を可能とした。開発したシステムにより結晶性試料であるグラファイト粉末と金微粒子を用いて、本手法が振幅像と分離して高分解能位相像を再生できることを示した。また、デフォーカスにより空間周波数が低い部分の位相像のコントラストが反転することを示し、これを利用すれば試料の光軸方向の位置の推定が可能であることがわかった。一方で、単結晶の原子分解能観察ではダメージ層がない試料作製と高い装置の安定性が求められることがわかった。

第5章では、マルチスライス法を用いて、光源と検出器の大きさを考慮したイメージ・シミュレーションにより、環状明視野位相法が投影ポテンシャルを定量化できるのかを検討した。環状明視野位相法と電子ホログラフィーが同等な分解能の時、再生する波面から求められる位相差と原子番号の関係は両手法で得られた結果とよく一致し、環状明視野位相法でも位相差を定量的に評価できることがわかった。さらに、環状明視野位相像が結晶性の厚い試料に対してどれだけ再生した位相差が線形性を持つかを環状明視野像と比較した。その結果、環状明視野位相像は環状明視野像よりも、すべての原子カラムが約 2 倍の試料厚さまで線形に増加することが明らかになった。さらに、酸素カラム中に酸素空孔を導入した場合、環状明視野位相像はどのような形で酸素原子が酸素カラム中から抜けだしても正確に投影ポテンシャルを表し、局所的な酸素濃度の測定が可能であることを示した。最後に、ショット雑音の影響を考慮することで、実際に酸素濃度測定の可能性を検証し、十分に実現できることを示した。一方

で、本手法の限界も示され、動力的散乱の影響が強くなる厚い試料には定量的な評価に用いるのが難しいことがわかった。

以下に本研究の成果を踏まえ、近い将来に実現され得る応用研究と今後の課題について述べる。

本研究により確立した環状明視野位相法は、収差補正走査透過電子顕微鏡による単なる像観察では得ることが出来ない位相の情報を知ることが出来る。特に本手法では、コントラストの定量化が難しかった結晶中の軽い原子を取り扱うことが出来るので、それらが重要な役割を果たすリチウム電池や固体燃料電池などの原子構造解析に応用できる。走査透過電子顕微鏡では、他の解析手法を組み合わせることが可能なので、電子線回折法・電子線分光法・HAADF法などを環状明視野位相法に加えることで、試料厚さや原子の種類、原子配列、そして原子の量が同時に得られることになり総合的な評価が可能となるであろう。

電子顕微鏡用収差補正器が開発されすでに10年以上たち、それを搭載した走査透過電子顕微鏡が普及しつつある。しかしながら、パーソナルコンピュータにより収差補正器が精密に制御され各種収差が補正されている現在でも、最終的には人の目での微調整が必要である。そのため、像中にわずかに収差が残存し、試料構造を乱している可能性もある。この場合、最も一般的な波面再生法である電子線ホログラフィーの起原が収差補正だったことからわかるように、環状明視野位相法により再生した波面もまた収差補正が可能である。そのため、本手法により残存する収差を追加補正することも期待できる。

本研究では環状明視野位相法の限界についても示した。実験においては高分解能観察では、高い装置の安定性と単結晶試料では表面が非常にクリーンな試料作製が必要となる。シミュレーションでは、コントラストから定量的な評価をするためには、厚さ数 nm 以下の薄い試料に限られることも明らかになった。また、位相差を定量化するためにはより深い焦点深度と非線形結像成分の除去が重要となることを示唆していた。つまり、円環絞りのスリット幅を細くすることで酸素空孔などの位相差による定量化がより正確になる。しかしながら、これは電子プローブの電流量の低下をもたらすため像の信号対雑音比を低下さ

せてしまう。そのため、十分な像質を確保しつつ円環絞りのスリットをどの程度まで細く出来るのかを検討する必要がある。また、電流量とプローブ径の兼ね合いは電子銃の輝度によって制限されているので、現状の電界放出型電子銃を超える次世代の高輝度電子銃の開発が望まれる。加えて、再生した位相像の像質向上には電子顕微鏡の電気・機械的安定性が重要となるので、より安定な装置設置環境の構築が必要であろう。

実用上の観点から見ると、本手法を軽元素の観察で有効に活用するためには試料作製および試料へのダメージを低減することが重要である。また、本手法は STEM に収差補正器・円環絞り・環状アレイ検出器・並列信号処理システムの導入を必要とする。その中でも、多極子を用いた収差補正器の導入には莫大なコストがかかり、本手法が広く一般に普及し活用される現状ではない。そのため、本手法を普及させるための課題として、

- ① 厚い試料での位相像を用いた評価法の確立
- ② 電子線の低加速化での環状明視野位相法の適用
- ③ 安価で既存の装置に組み込み可能な収差補正器の開発

が挙げられる。

現状では、本手法が強度像よりも低ドーズ条件での観察が可能であり、薄い試料を観察対象にしなければならないことを考慮するとナノ粒子の構造解析、特に金や白金微粒子などの触媒効果の機構解明の助けになると期待できる。

参考文献

- [1] A.V. Crewe, J. Wall, L.M. Welter, A High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscope, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 5861–5868.
- [2] N. Shibata, Y. Kohno, S.D. Findlay, H. Sawada, Y. Kondo, Y. Ikuhara, New area detector for atomic-resolution scanning transmission electron microscopy., *J. Electron Microsc.* 59 (2010) 473–479.
- [3] O. Scherzer, The Theoretical Resolution Limit of the Electron Microscope, *J. Appl. Phys.* 20 (1949) 20–29.
- [4] 裏克己, ナノ電子光学, 共立出版, 2005.
- [5] 下山宏, 電子銃の特性, 電子顕微鏡. 19 (1985) 151–164.
- [6] H. Rose, Outline of a spherically corrected semiaplanatic medium-voltage transmission electron-microscope, *Optik.* 85 (1990) 19–24.
- [7] O.L. Krivanek, N. Dellby, a. R. Lupini, Towards sub-Å electron beams, *Ultramicroscopy.* 78 (1999) 1–11.
- [8] S. Pennycook, D. Jesson, High-Resolution Incoherent Imaging of Crystals, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 938–941.
- [9] K. Watanabe, T. Yamazaki, Y. Kikuchi, Y. Kotaka, M. Kawasaki, I. Hashimoto, et al., Atomic-resolution incoherent high-angle annular dark field STEM images of Si(011), *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 085316.
- [10] H. Sawada, Y. Tanishiro, N. Ohashi, T. Tomita, F. Hosokawa, T. Kaneyama, et al., STEM imaging of 47-pm-separated atomic columns by a spherical aberration-corrected electron microscope with a 300-kV cold field emission gun., *J. Electron Microsc.* 58 (2009) 357–361.
- [11] J.M. LeBeau, S.D. Findlay, L.J. Allen, S. Stemmer, Standardless atom counting in scanning transmission electron microscopy., *Nano Lett.* 10 (2010) 4405–4408.

-
- [12] E. Okunishi, I. Ishikawa, H. Sawada, F. Hosokawa, M. Hori, Y. Kondo, Visualization of Light Elements at Ultrahigh Resolution by STEM Annular Bright Field Microscopy, *Microsc. Microanal.* 15 (2009) 164–165.
- [13] S.D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto, et al., Robust atomic resolution imaging of light elements using scanning transmission electron microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 191913.
- [14] R. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, F. Hosokawa, E. Abe, Direct imaging of hydrogen-atom columns in a crystal by annular bright-field electron microscopy., *Nat. Mater.* 10 (2011) 278–281.
- [15] S.D. Findlay, T. Saito, N. Shibata, Y. Sato, J. Matsuda, K. Asano, et al., Direct Imaging of Hydrogen within a Crystalline Environment, *Appl. Phys. Express.* 3 (2010) 116603.
- [16] Y. Oshima, H. Sawada, F. Hosokawa, E. Okunishi, T. Kaneyama, Y. Kondo, et al., Direct imaging of lithium atoms in LiV_2O_4 by spherical aberration-corrected electron microscopy., *J. Electron Microsc.* 59 (2010) 457–461.
- [17] S. Lee, Y. Oshima, H. Sawada, F. Hosokawa, E. Okunishi, T. Kaneyama, et al., Counting lithium ions in the diffusion channel of an LiV_2O_4 crystal, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 113530.
- [18] S.D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, Y. Ikuhara, Dynamics of annular bright field imaging in scanning transmission electron microscopy., *Ultramicroscopy.* 110 (2010) 903–923.
- [19] S. Lee, Y. Oshima, E. Hosono, H. Zhou, K. Takayanagi, Reversible contrast in focus series of annular bright field images of a crystalline LiMn_2O_4 nanowire, *Ultramicroscopy.* 125 (2013) 43–48.
- [20] P.J. Phillips, R.F. Klie, On the visibility of very thin specimens in annular bright field scanning transmission electron microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 033119.
- [21] J.M. Cowley, Image Contrast in a Transmission Scanning Electron Microscope, *Appl. Phys. Lett.* 15 (1969) 58.

- [22] E. Zeiter, M.G. Thomson, Scanning Transmission Electron Microscopy. I, *Optik*. 31 (1970) 258–280.
- [23] E. Zeiter, M.G. Thomson, Scanning Transmission Electron Microscopy. II, *Optik*. 31 (1970) 359–366.
- [24] M. Born, E. Wolf, 草川徹, 横田英嗣, 光学の原理 (II), 東海大学出版会, 東京, 1975.
- [25] T. Matsumoto, A. Tonomura, The phase constancy of electron waves traveling through Boersch's electrostatic phase plate, *Ultramicroscopy*. 63 (1996) 5–10.
- [26] R. Danev, K. Nagayama, Transmission electron microscopy with Zernike phase plate., *Ultramicroscopy*. 88 (2001) 243–252.
- [27] H. Minoda, T. Tamai, H. Iijima, F. Hosokawa, Y. Kondo, Contrast enhancement of phase objects by using Phase Contrast Scanning Transmission Electron Microscopy, in: 18th Int. Microsc. Congr., Prague, 2014: pp. IT–1–P2090.
- [28] H. Iijima, H. Minoda, T. Tamai, Y. Kondo, F. Hosokawa, Development of Phase Contrast Scanning Transmission Electron Microscopy, in: 18th Int. Microsc. Congr., 2014: p. IT–1–P–1961.
- [29] K. Nagayama, Development of phase plates for electron microscopes and their biological application., *Eur. Biophys. J.* 37 (2008) 345–358.
- [30] A. Tonomura, T. Matsuda, J. Endo, Spherical-Aberration Correction of an Electron Lens by Holography, *Jpn. J. Appl. Phys.* 18 (1979) 1373–1377.
- [31] D. Gabor, A new microscopic principle, *Nature*. 161 (1948) 777–778.
- [32] 山本和生, 電子線ホログラフィによる高精度位相計測法の開発と応用, 博士論文, 名古屋大学, 2000.
- [33] T. Leuthner, H. Lichte, K.-H. Herrmann, STEM-holography using the electron biprism, *Phys. Status Solidi*. 116 (1989) 113–121.
- [34] J.M. Cowley, Ultra-high resolution with off-axis STEM holography, *Ultramicroscopy*. 96 (2003) 163–166.

-
- [35] J.M. Cowley, Off-axis STEM or TEM holography combined with four-dimensional diffraction imaging, *Microsc. Microanal.* 10 (2004) 9–15.
- [36] J.M. Cowley, Configured detectors for STEM imaging of thin specimens, *Ultramicroscopy*. 49 (1993) 4–13.
- [37] J.N. Chapman, I.R. McFadyen, S. McVitie, Modified differential phase contrast Lorentz microscopy for improved imaging of magnetic structures, *Magn. IEEE Trans.* 26 (1990) 1506–1511.
- [38] M. Lohr, R. Schregle, M. Jetter, C. Wächter, T. Wunderer, F. Scholz, et al., Differential phase contrast 2.0-opening new “fields” for an established technique., *Ultramicroscopy*. 117 (2012) 7–14.
- [39] N. Shibata, S.D. Findlay, Y. Kohno, H. Sawada, Y. Kondo, Y. Ikuhara, Differential phase-contrast microscopy at atomic resolution, *Nat. Phys.* 8 (2012) 611–615.
- [40] P. Schiske, Image reconstruction by means of focus series, *J. Microsc.* 207 (2002) 154.
- [41] D. Van Dyck, M. Op de Beeck, A new approach to object wavefunction reconstruction in electron microscopy, *Optik*. 93 (1993) 103–107.
- [42] M. Op de Beeck, D. Van Dyck, W. Coene, Wave function reconstruction in HRTEM: the parabola method, *Ultramicroscopy*. 64 (1996) 167–183.
- [43] T. Kawasaki, Y. Takai, T. Ikuta, R. Shimizu, Wave field restoration using three-dimensional Fourier filtering method., *Ultramicroscopy*. 90 (2001) 47–59.
- [44] A.I. Kirkland, W.O. Saxton, K.-L. Chau, K. Tsuno, M. Kawasaki, Super-resolution by aperture synthesis: tilt series reconstruction in CTEM, *Ultramicroscopy*. 57 (1995) 355–374.
- [45] A.I. Kirkland, W.O. Saxton, G. Chand, Multiple beam tilt microscopy for super resolved imaging, *J. Electron Microsc.* . 46 (1997) 11–22.
- [46] M.N. Landauer, B.C. McCallum, J.M. Rodenburg, Double resolution imaging of weak phase specimens with quadrant detectors in the STEM, *Optik*. 100 (1995) 37–46.

- [47] B.C. McCallum, M.N. Landauer, J.M. Rodenburg, Complex image reconstruction of weak specimens from a three-sector detector in the STEM, *Optik*. 101 (1995) 53–62.
- [48] J. Yamasaki, T. Kawai, N. Tanaka, A simple method for minimizing non-linear image contrast in spherical aberration-corrected HRTEM, *J. Electron Microsc.* . 54 (2005) 209–214.
- [49] T. Ikuta, M. Ichihashi, Phase Imaging Microscopy with Increased Depth of Focus by TEM and STEM, in: *Proc. Sixth Int. Symp. At. Lev. Charact. New Mater. Devices*, 2007: pp. 56–60.
- [50] M. Taya, T. Matsutani, T. Ikuta, H. Saito, K. Ogai, Y. Harada, et al., Development of a parallel detection and processing system using a multidetector array for wave field restoration in scanning transmission electron microscopy., *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 083705.
- [51] 田屋昌樹, 走査型透過電子顕微鏡における並列検出器を用いた位相差顕微鏡法に関する研究, 博士論文, 大阪大学, 2007.
- [52] 進藤大輔, 平賀賢二, 材料評価のための高分解能電子顕微鏡法, 共立出版, 1996.
- [53] T. Nomaguchi, T. Kawasaki, Y. Kimura, Y. Takai, Separation of linear and non-linear imaging components in high-resolution transmission electron microscope images, *J. Electron Microsc.* . 53 (2004) 403–406.
- [54] J.M. Cowley, *Diffraction Physics*, Second edition, North-Holland, 1981.
- [55] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission electron microscopy: physics of image formation*, Fifth edition, Springer, 2008.
- [56] J.C.H. Spence, *High-resolution electron microscopy*, Fourth edition, Oxford University Press, 2013.
- [57] R. Burge, J. Dainty, Partially coherent image formation in the scanning transmission electron microscope (STEM), *Optik*. 46 (1976) 229–240.
- [58] C. Dwyer, R. Erni, J. Etheridge, Measurement of effective source distribution and its importance for quantitative interpretation of STEM images, *Ultramicroscopy*. 110 (2010) 952–957.

-
- [59] M. Haider, S. Uhlemann, J. Zach, Upper limits for the residual aberrations of a high-resolution aberration-corrected STEM, *Ultramicroscopy*. 81 (2000) 163–175.
- [60] H. Lichte, P. Formanek, A. Lenk, M. Linck, C. Matzeck, M. Lehmann, et al., Electron Holography: Applications to Materials Questions, *Annu. Rev. Mater. Res.* 37 (2007) 539–588.
- [61] A.I. Kirkland, R.R. Meyer, “Indirect” High-Resolution Transmission Electron Microscopy: Aberration Measurement and Wavefunction Reconstruction, *Microsc. Microanal.* 10 (2004) 401–413.
- [62] T. Ishida, T. Kawasaki, T. Tanji, T. Kodama, T. Matsutani, K. Ogai, et al., Phase reconstruction in annular bright-field scanning transmission electron microscopy, *Microscopy*. (in press) (2014) doi: 10.1093/jmicro/dfu098
- [63] 川崎忠寛, 3次元干渉強度分布を用いた位相差電子顕微鏡法に関する研究, 博士論文, 大阪大学, 2001.
- [64] R. Erni, M. Rossell, C. Kisielowski, U. Dahmen, Atomic-Resolution Imaging with a Sub-50-pm Electron Probe, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 096101.
- [65] T. Kawasaki, T. Matsutani, T. Ikuta, M. Ichihashi, T. Tanji, Simulation of a hollow cone-shaped probe in aberration-corrected STEM for high-resolution tomography, *Ultramicroscopy*. 110 (2010) 1332–1337.
- [66] P. Goodman, A.F. Moodie, Numerical Evaluation of N-Beam Wave Functions in Electron Scattering by the Multi-slice Method, *Acta Crystallogr.* A30 (1974) 280–290.
- [67] E.J. Kirkland, *Advanced computing in electron microscopy*, Second edition, Springer, 2010.
- [68] M. Taya, T. Ikuta, Y. Takai, Wave field restoration using focal-depth extension techniques under dynamic hollow-cone illumination, *Optik*. 119 (2008) 153–160.
- [69] T. Komoda, Electron microscopic observation of crystal lattices on the level with atomic dimension, *Jpn. J. Appl. Phys.* 5 (1966) 603–607.
- [70] T. Kawasaki, M. Ichihashi, T. Matsutani, Y. Kimura, T. Ikuta, Aberration analysis of Cs-corrector system with twin hexapoles and transfer lens doublet in scanning

- transmission electron microscope by simple ray tracing based on geometrical optics, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 1732–1735.
- [71] W. Baumann, A. Niemietz, L. Reimer, B. Volbert, Preparation of P - 47 scintillators for STEM, *J. Microsc.* 122 (1981) 181–186.
- [72] K. Heinemann, Selected-Zone Dark-Field Electron Microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 20 (1972) 122–125.
- [73] S. Bals, B. Kabius, M. Haider, V. Radmilovic, C. Kisielowski, Annular dark field imaging in a TEM, *Solid State Commun.* 130 (2004) 675–680.
- [74] T. Matsutani, M. Taya, T. Ikuta, T. Fujimura, H. Inui, T. Tanaka, et al., Evaluation of annular pupil for scanning transmission electron microscope formed by focused ion beam technique, *Vacuum.* 83 (2009) 201–204.
- [75] D.A. Muller, J. Grazul, Optimizing the environment for sub-0.2 nm scanning transmission electron microscopy, *J. Electron Microsc.* . 50 (2001) 219–226.
- [76] H. Okuno, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, X.J. Guo, K. Furuya, Sample preparation of GaN-based materials on a sapphire substrate for STEM analysis., *J. Electron Microsc.* . 57 (2008) 1–5.
- [77] 末永和知, 越野雅至, 劉崢, 佐藤雄太, 有機単分子の高分解能電子顕微鏡観察, 顕微鏡. 45 (2010) 31–36.
- [78] M. Gajdardziska-Josifovska, M.R. McCartney, W.J. de Ruijter, D.J. Smith, J.K. Weiss, J.M. Zuo, Accurate measurements of mean inner potential of crystal wedges using digital electron holograms, *Ultramicroscopy.* 50 (1993) 285–299.
- [79] T. Ishida, T. Kawasaki, T. Tanji, T. Ikuta, Quantitative evaluation of annular bright-field phase images in STEM, *Microscopy.* (in press) (2015) doi: 10.1093/jmicro/dfu113
- [80] 塩尻詢, 渡辺和人, 高分解能 HAADF STEM とベータ法によるシミュレーション, 電子顕微鏡. 36 (2001) 24–27.
- [81] J.M. Cowley, A.F. Moodie, The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 609–619.

- [82] L. Jones, P. Nellist, Identifying and correcting scan noise and drift in the scanning transmission electron microscope, *Microsc. Microanal.* (2013) 1050–1060.
- [83] K. Kimoto, T. Asaka, X. Yu, T. Nagai, Y. Matsui, K. Ishizuka, Local crystal structure analysis with several picometer precision using scanning transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy*. 110 (2010) 778–782.

謝辞

本研究は、名古屋大学エコトピア科学研究所 丹司敬義教授のご指導の下で行われたものです。研究の遂行にあたり、終始懇切なご指導、ご教授を賜りました丹司敬義先生に心より厚くお礼申し上げます。

名古屋大学エコトピア科学研究所 武藤俊介教授、ならびに田中成秦准教授には、本論文の作成にあたり詳しくご検討頂き、有益なご指示を賜りました。ここに、厚くお礼申し上げます。また、本研究をはじめた頃よりご指導、ご教授を賜りました名城大学理工学部教授 児玉哲司先生に深く感謝申し上げます。

本研究の全体的なご指導だけでなく、走査透過電子顕微鏡の操作ならびに結像理論について直接ご指導ならびにご教授して頂きました名古屋大学工学部助教 川崎忠寛先生(現 一般財団法人ファインセラミックスセンター 上級研究員)に深くお礼申し上げます。

大阪電気通信大学教授 生田孝先生には本研究の遂行にあたりご支援ならびにご助言を頂きました。深くお礼申し上げます。

環状アレイ検出器の開発して頂きました、株式会社アプロ副社長 小粥啓子博士に感謝申し上げます。

近畿大学理工学部准教授 松谷貴臣先生には円環絞りの作製法をご指導頂きました。また、絞り板も提供して頂きました。ここに感謝申し上げます。円環絞り作製にあたり、集束イオン加工装置の操作法を直接ご指導頂きました、名古屋大学丹司研究室研究員 成島孝博士（現 首都大学東京大学院特任助教）ならびに名古屋大学超高压電子顕微鏡施設 榎本早希子氏にお礼申し上げます。

第 4 章の環状明視野位相法の原理検証に関して、大阪大学大学院工学研究科教授 高井義造先生ならびに大阪大学超高压センター准教授 山崎順先生にご議論して頂き、また、ご助言を賜りました。ここに感謝申し上げます。

丹司研究室秘書 根本亜子氏には、本研究を進めるにあたり事務的な面でご協力頂きました。心からお礼申し上げます。また、研究・生活両面において、支えとなり手助けをして頂きました丹司研究室の皆様にお礼申し上げます。

最後に、進学の機会を与え、日々の研究を物心両面で支えてくださった両親に感謝し、謝辞とさせていただきます。

研究業績

I. 学会誌等

- 1 . T. Ishida, T. Kawasaki, T. Tanji, T. Kodama, T. Matsutani, K. Ogai, T. Ikuta , “Phase reconstruction in annular bright-field scanning transmission electron microscopy”, Microscopy. (in press) (2014) doi:10.1093/jmicro/dfu098
- 2 . T. Ishida, T. Kawasaki, T. Tanji, T. Ikuta, “Quantitative evaluation of annular bright-field phase images in STEM”, Microscopy. (in press) (2015) doi: 10.1093/jmicro/dfu113

II. 国際会議

- 1 . T. Ishida, T. Kodama, K. Ogai, T. Ikuta, “Characteristics of an optical fiber array detector for phase shift measurement in the STEM”, 8th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '11, May 22-27, Seoul(Korea),(2011)
- 2 . T. Ishida, T. Kodama, T. Kawasaki, K. Ogai, T. Ikuta, “Phase Shift Measurement by an Optical Fiber Array Detector in the STEM”, International Symposium on EcoTopia Science ' 11 , December 9-11, Nagoya(Japan), (2011)
- 3 . T. Ishida, T. Kawasaki, T. Kodama, K. Ogai, T. Tanji, “Phase reconstruction by an optical fiber array detector in STEM”, 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13, December 2-6, Hawaii(U.S.A.), (2013)
- 4 . T. Ishida, T. Kawasaki, T. Kodama, K. Ogai, T. Ikuta, T. Tanji, “Wave Front Reconstruction by an Optical Fiber Array Detector in STEM”, International Symposium on EcoTopia Science '13, December 13-15, Nagoya(Japan), (2013)

5. T. Kawasaki, T. Ishida, T. Matsutani, T. Kodama, K. Ogai, T. Ikuta, T. Tanji, “Experiments on focal depth extension of aberration-corrected scanning transmission electron microscope with annular aperture”, International Symposium on EcoTopia Science '13, December 13-15, Nagoya(Japan), (2013)
6. T. Ishida, T. Kawasaki, T. Kodama, K. Ogai, T. Ikuta, T. Tanji, “Phase Reconstruction in Annular Bright Field STEM”, 18th International Microscopy Congress, September 7-12, Prague(Czech), (2014)

III. 国内会議

1. 児玉哲司、石田高史、川崎忠寛、生田孝、小粥啓子、“位相計測のための光ファイバーアレイ電子検出器の開発”、日本顕微鏡学会第 55 回シンポジウム、(2011. 9) 高松
2. 石田高史、児玉哲司、生田孝、小粥啓子、“位相計測のための光ファイバーアレイ電子検出器の開発”、日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会、(2012. 5) つくば
3. 石田高史、川崎忠寛、丹司敬義、児玉哲司、生田孝、小粥啓子、“位相計測のための光ファイバーアレイ検出器の開発 2”、日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会、(2013. 5) 大阪
4. 石田高史、川崎忠寛、児玉哲司、小粥啓子、生田孝、丹司敬義、“走査透過電子顕微鏡による環状アレイ型検出器を用いた位相再生”、日本顕微鏡学会第 57 回シンポジウム、(2013. 11) 名古屋
5. 石田高史、“環状アレイ型検出器による位相 ABF-STEM 法の開発”、日本顕微鏡学会 超分解能顕微鏡法分科会 第 9 回研究会「先端顕微鏡を用いた応用研究」、(2014. 2) 東京
6. 石田高史、川崎忠寛、児玉哲司、小粥啓子、生田孝、丹司敬義、“STEM による環状アレイ検出器を用いた位相再生”、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、(2014. 3) 神奈川
7. 石田高史、川崎忠寛、児玉哲司、小粥啓子、生田孝、丹司敬義、“走査透過電子顕微鏡による環状アレイ型検出器を用いた位相 ABF 法の開発”、日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会、(2014. 5) 東京

8. 金森大輝、児玉哲司、石田高史、丹司敬義、小粥啓子、生田孝、“位相計測のための環状アレ電子検出器の開発”、平成 26 年度電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会、(2014. 9) 名古屋
9. 石田高史、川崎忠寛、丹司敬義、“ABF 位相法による結晶構造の定量解析”、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、(2014. 9) 北海道
10. 川崎忠寛、石田高史、松谷貴臣、児玉哲司、生田孝、丹司敬義、“円環紋りによる STEM 焦点深度拡大実験”、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、(2014. 9) 北海道