HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	低エネルギー電子回折イメージング
Author(s)	KAMIMURA, Osamu; Gohara, Kazutoshi
Citation	Nihon Kessho Gakkaishi, 55(6), 350-355 https://doi.org/10.5940/jcrsj.55.350
Issue Date	2013
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/54593
Type	journal article
File Information	Low-Energy Electron Diffractive Imaging.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

日本結晶学会誌 **55**, 350-355（2013）

最近の研究から

低エネルギー電子回折イメージング

㈱日立製作所中央研究所　上村　理
北海道大学大学院工学研究院応用物理学部門　郷原一寿

Osamu KAMIMURA and Kazutoshi GOHARA: Low-Energy Electron Diffractive Imaging

Unlike conventional crystallography techniques, diffractive imaging becomes possible to analyze the specimen structure of non-crystalline materials. Combined low-energy electron beam with diffractive imaging, low-damage imaging technique has been developed for the analysis of light element material that is susceptible to damage due to beam. Here, it is described with respect to results of verification of low-energy electron diffractive imaging and atomic resolution imaging with carbon nanotubes as specimens. Furthermore, features of electron diffractive imaging in comparison with X-ray and our approach and efforts to date are described in this article.

1. はじめに

回折パターンの発見からおおよそ100年が経過し,[1)-4)] X線結晶構造解析に代表される回折パターンを用いた手法は, さまざまな材料の構造を明らかにしてきた. この構造解析では, その材料が結晶化できることが前提であり, DNAの構造解析も, 結晶化して得られた回折パターンに基づいている.[5),6)] 一方ここで扱う回折イメージング（もしくは回折顕微法）は, 結晶・非結晶ともに適用できる解析手法である.[7)-10)] この手法では, 特定の回折スポット強度を抽出するのではなく, 得られた回折パターン全体を計算機処理して試料構造像（再構成像）を導出する. これにより, 周期構造のみならず非周期構造の再構成も可能となる.

回折イメージングは, 1952年に可能性が提唱されたものの,[7)] 材料科学への適用は1999年の実験的検証[10)] 以降である. 回折イメージングの実証には, 処理能力の向上した計算機（コンピュータ）と, 高輝度で干渉性の高いビームが得られる第3世代の放射光が貢献したと考えられる. その後X線を用いた実証例が数々と出されており, 析出物や微粒子の三次元構造再構成,[11),12)] ウイルス,[13),14)] 染色体,[15)] 細胞[16)] など, 無機材料およびライフサイエンス分野におけるさまざまな材料での実証結果が示されてきた.

電子ビーム（電子顕微鏡）の分野では, 2002年に2つの微小開口を試料としてなされた原理検証[17)] が始まりで, 翌年には二層カーボンナノチューブ（DWCNT）を用いた実証結果が示された.[18)] われわれは2008年に高速反射電子回折（RHEED）装置を改造したプロトタイプ実験機を用い, 多層カーボンナノチューブ（MWCNT）を試料として低エネルギー（20 keV）での実証を行った.[19)] その後電子ビームの分野でも, いくつかのグループが実証結果を示している.[20)-30)]

本手法による再構成像の分解能は, 取得する回折角で決まる. そのため, 高分解能レンズを製作することが困難なX線でも原子レベルの分解能を得る可能性がある. 電子ビームでは, 収差補正器の発展にも支えられ, 原子分解能を得ることが一般化しつつある. しかし, 近年の省エネルギー省資源に向けた取り組みにおいては軽元素材料の活用が重要となっており, 試料ダメージを低減できる低エネルギー電子ビームに対しては, 高次収差を低減する必要があるなど, 収差補正器でもさらなる困難さが伴っている. 回折イメージングはレンズ収差に影響されない高分解能化が可能である特徴に着目し, われわれは, 低エネルギー電子ビームでの回折イメージングに取り組んできた.

本稿では, 電子ビームでの回折イメージングの概要を述べ, われわれがこれまで取り組んできた低エネルギー電子ビームでの回折イメージングの実証結果と, それを実現するために施した工夫に関して述べる.

なお, 装置開発における詳細は, 本稿とほぼ並行して準備をしている参考文献31) も参考にしていただけると幸いである.

2. 回折イメージング

図1に回折イメージングの概念図を示す. 回折イメージングは, 試料を散乱した回折波が形成する回折パターンを記録し, 記録の際に失われる位相情報を再生するためにフーリエ反復位相回復法を適用した計算機処理を行う. これにより, 試料構造像（再構成像）を得る手法である.

透過電子顕微鏡の場合, 回折パターンは通常対物レンズの後側焦点面に形成される. しかしX線の場合と同様, 電子ビームを用いても試料から十分離れた位置に検出器を

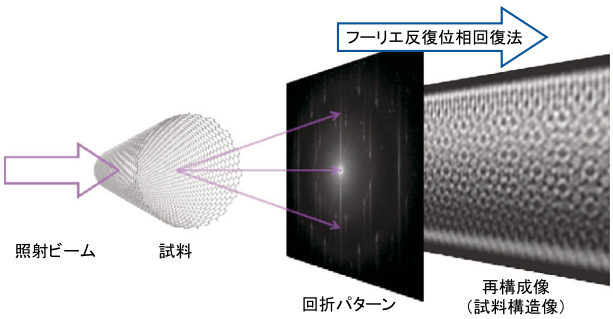

図1　回折イメージング概念図.（Schematic diagram of diffractive imaging.）

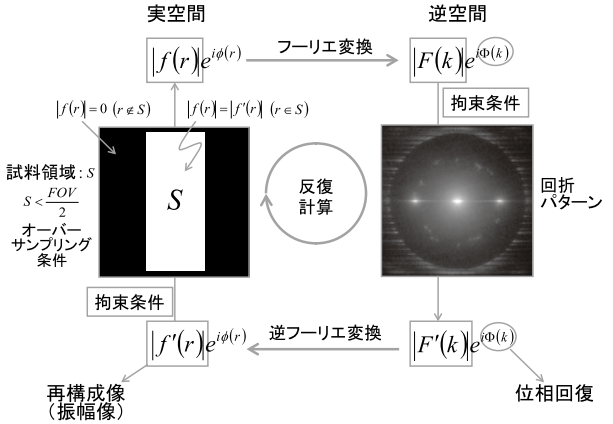

図2　フーリエ反復位相回復法概念図.（Schematic diagram of iterative phase retrieval.）

置くことで回折パターンを得ることができる．すなわち，結像レンズもしくはプローブ形成のためのレンズを用いず試料構造像が得られることから，回折イメージングはレンズレスイメージングと言える．このとき分解能は，通常レンズ収差で制限されるのと異なり，取得する回折角で決まり，レンズ収差の影響を受けない高分解能像を得ることが可能となる．

一般に回折イメージングでは，微粒子やナノチューブのような孤立した試料を用いる．もしくは，微小絞りを用いて，観察領域を制限する．これは，照射ビームの可干渉距離より試料を小さくして，コヒーレントな条件での回折パターンを得るためである．可干渉距離は$\lambda/2\alpha$（λ：ビームの波長，α：開き角）[32]で見積もられる．例えば照射ビームの開き角が0.1 mradの場合，エネルギー200 keVの電子ビーム（波長0.00251 nm）での可干渉距離は13 nm程度，エネルギー30 keV（波長0.00698 nm）では35 nm程度となり，適用できる試料はこれより小さいものが求められる．これは，制限視野電子回折で用いる試料領域より小さい．そのため，用いる試料に適した観察領域が得られるよう，照射ビームの平行度を設定する必要がある．もしくは，波長の長い低エネルギー電子ビームを用いることが有利となる．一方X線の場合は，波長が0.1 nmオーダーであり，観察できる試料サイズはμmオーダーとなっている．

フーリエ反復位相回復法は，実空間と逆空間に拘束条件を課したうえで，フーリエ変換を繰り返す手法である．逆空間では，実験で得た回折パターンから導出した振幅（実験データの平方根）を常に用いることが拘束条件である．実空間では，試料が存在する領域を規定し（サポートと呼ぶ），その外は何もないことを拘束条件とする．このプロセスを図示したのが**図2**である．この反復計算は，ある初期条件（例えば，実空間でのランダムな振幅）から始める．初期条件をフーリエ変換し，導出された振幅値（$F(k)$）を実験で得られた回折パターンの振幅値（$F'(k)$）に置き換え，位相はそのまま残し，置き換えた振幅と残した位相とを用いて逆フーリエ変換を行う．実空間での拘束条件（サポート外の情報の処理の仕方）にはいくつかのバリエーションがあるが，最も単純な拘束条件であるerror reduction（ER）[9]では，サポートSの外側（$r\notin S$）は0とし，内側（$x\in S$）は逆フーリエ変換で得た振幅値を残す（$f(r)=f'(r)$）．この条件を以下のように記述する：

$$f_{n+1}(r)=\begin{cases} f_n'(r), r\in S \\ 0, r\notin S \end{cases} \quad (1)$$

また，ERとともによく用いられるhybrid input-output（HIO）[9]では，

$$f_{n+1}(r)=\begin{cases} f_n'(r), r\in S \\ f_n(r)-\beta f_n'(r), r\notin S, 0<\beta<1 \end{cases} \quad (2)$$

と設定する．すなわち，サポート内側では逆フーリエ変換後での計算値（$f_n'(r)$）を残し，サポート外側では，前回拘束条件を付加した実空間での振幅（$f_n(r)$）と逆フーリエ変換後の値（$f_n'(r)$）に重み（β：0～1）掛けた値の差分とする．以上のような計算機処理を繰り返すことで，徐々に位相が再生される．再生された位相情報と実験で得た回折パターン（振幅情報）から実空間の像を再構成する．本研究では，HIOで数百～数千回の反復計算を行った後ERで数百～数千回反復計算を行うような，HIOとERを組み合わせて実空間拘束条件として用いることとした．

なお，運動学的近似が成り立ち，回折強度が中心対称となる場合には，フーリエ反復位相回復を行って得られる再構成像は実数となる．このとき，X線では試料の電荷密度分布が得られ，電子ビームでは静電ポテンシャル分布が得られる．

3. 低エネルギー回折イメージングの実証および原子分解能の実現

本研究ではまず，RHEED用装置を改造したプロトタイプ実験機を用い，多層カーボンナノチューブ（MWCNT）を試料として低エネルギー電子回折イメージングの原理検証を行った.[19] **図3**に得られた回折パターン（a）とフーリエ反復位相回復法を適用した後の再構成像（b）を示す．

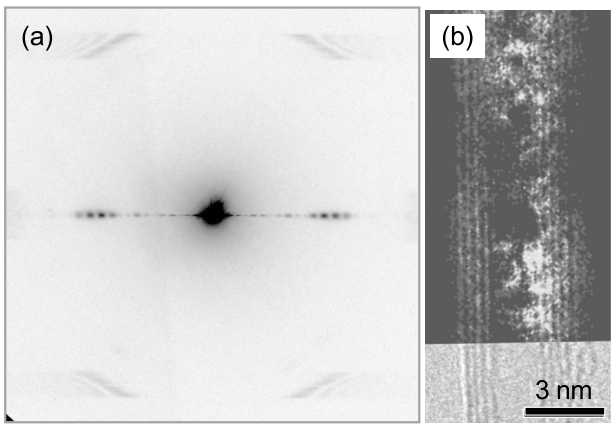

図3　多層カーボンナノチューブの回折パターン（白黒反転：照射エネルギー 20 keV）と再構成像.（Reversed diffraction pattern (a) and reconstructed pattern of MWCNT by prototype microscope (b). TEM image of the SWCNT was inserted in (b).）

照射エネルギー 20 keV の電子ビームを用い, 孤立した MWCNT から回折パターンを得た. 再構成像を得る際のフーリエ反復位相回復では, HIO で 500 回反復計算を行った後, ER で 500 回反復計算を行った. 図3b には, 回折パターン取得前に透過電子顕微鏡（TEM）観察で得た MWCNT の像（照射エネルギー 200 keV）を並べて示した. TEM 像との比較から, 得られた再構成像は MWCNT の特徴的な形状（内径, 外径, ウォール数）を再現できていることがわかる. しかしこの再構成像では, 強度が一様でない, 強いノイズが存在するなどの課題が残った.

次に, 試料を単層カーボンナノチューブ（SWCNT）とし, 画質の改善と分解能の向上を試みた. ここでは汎用の走査電子顕微鏡（SEM）をベースとした実験装置（電子回折顕微鏡）を試作し,[25] 実験を行った.

試作した電子回折顕微鏡の概観を図4 に示す. インレンズ SEM（日立ハイテクノロジーズ製 S-5500）の鏡体の下に, 回折パターンを記録するために TEM 用カメラ室（フィルム搬送機構）を搭載した. 回折イメージングを行う際の回折パターンの記録には, 高い線形性とダイナミックレンジ（14 bit）を有するイメージングプレート（imaging plate ： IP）を用いた. またフィルム搬送機構の下に CCD カメラを設置した. CCD カメラは IP ほど広い領域の回折パターンを記録できないが, 回折パターンの確認に IP ほど時間を要しないため, 主にモニター用とした. 可動式の STEM 検出器を搭載することで, 二次電子像・反射電子像に加え, 明視野（BF-）STEM 像を得られるようにした. 照射エネルギーは 0.5 ～ 30 keV で可変となっている.

図5 に回折パターンを取得する際の光学系を示す. 回折イメージングに用いるには, 照射ビームの干渉性を高くする必要がある. そのため, SEM および STEM 像を得る場合は照射光学系をある程度開き角を大きくして回折収差を

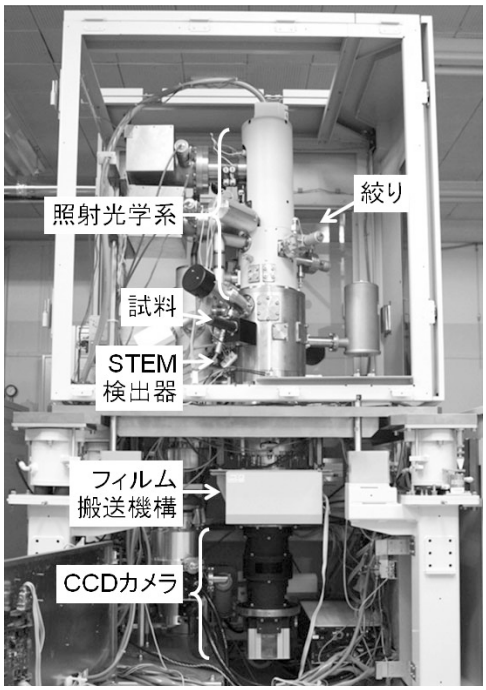

図4　電子回折顕微鏡概観図.（Appearance of electron diffraction microscope.）

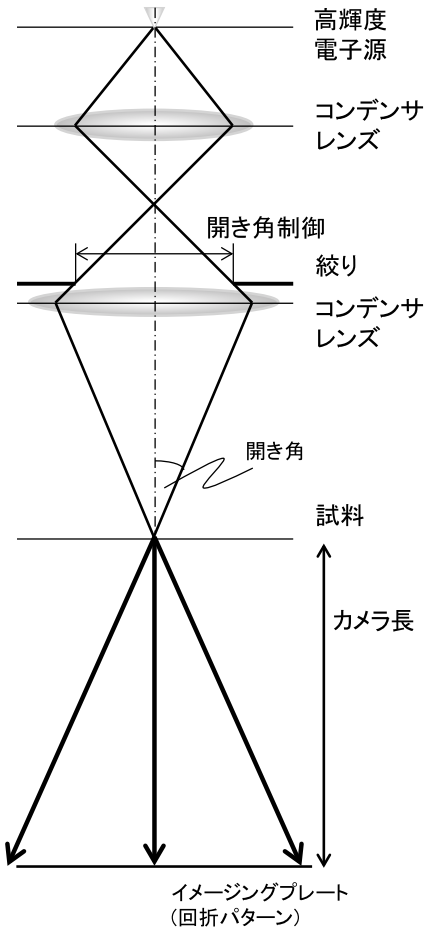

図5　光学系概略図.（Schematic diagram of optics in diffraction recording.）

低減し試料上に小さく絞ったビームを照射するのと異なり, 対物レンズを用いずにコンデンサレンズで試料上にビ

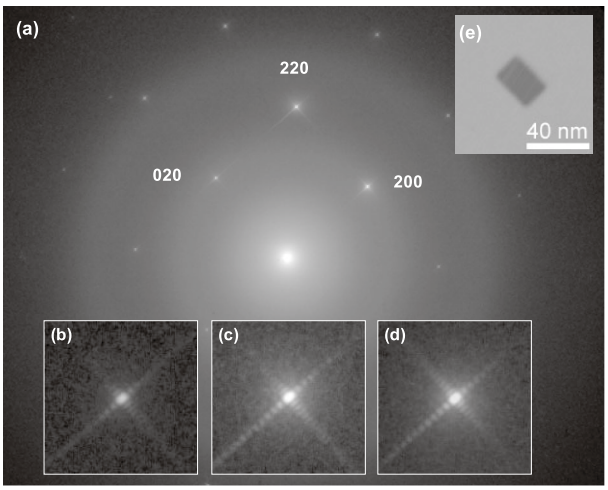

図6　MgO微粒子の回折パターンとBF-STEM像.（Diffraction pattern and BF-STEM image of MgO nanoparticle.）（a）回折パターン全体,（b）020回折スポット,（c）220回折スポット,（d）200回折スポット,（e）BF-STEM像.

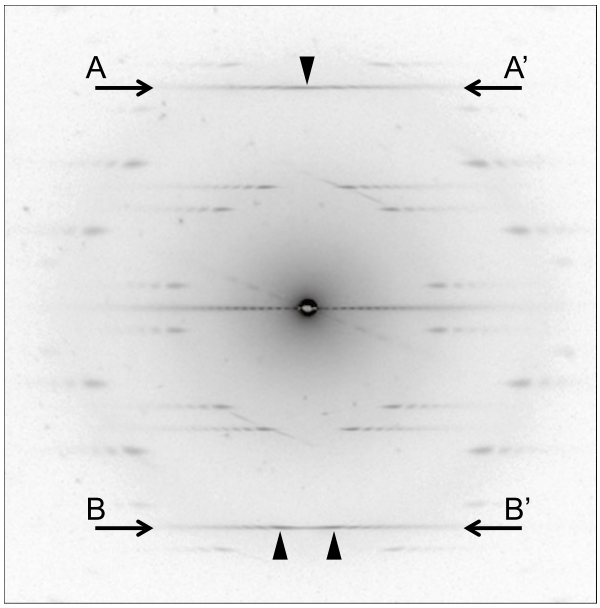

図7　単層カーボンナノチューブの回折パターン（白黒反転）.（Diffraction pattern of SWCNT: reversed.）

ームを収束することで平行度を高くした. この場合の開き角は絞りの開口径でコントロールし, 0.05～0.3 mradの間で可変としている. 回折パターンは対物レンズの後側焦点面を投影するのではなく, 検出器（IPおよびCCDカメラ）を試料から十分離すことで得る.

この装置を用いて得た回折パターンの例を図6に示す. 試料にはMgO微粒子を用い, そのSTEM像を挿入した. STEM像から, 微粒子の大きさは30 nm程度であることがわかる. 晶帯軸［001］から少しずれた入射の回折パターンにおいて, スポット020, 220と200を拡大して示したように, 微粒子形状に由来するフリンジが得られていることがわかる.

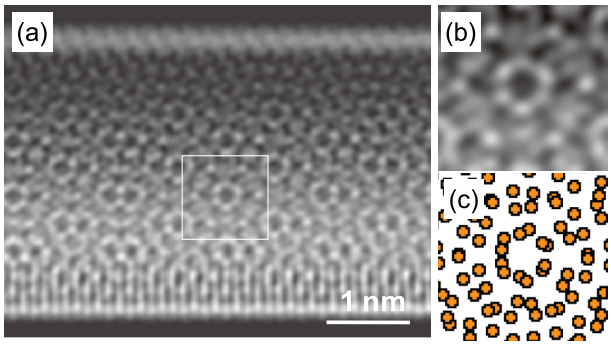

図8　単層カーボンナノチューブ再構成像.（Reconstructed pattern of SWCNT.）

低エネルギー電子回折イメージングの原子分解能検証に用いたSWCNTの回折パターンを図7に示す. 照射電子ビームのエネルギーは30 keVであり, 開き角は0.15 mrad, カメラ長（試料とIPとの距離）は446 mmである. 得られた回折パターンから, SWCNTの直径を3.2 nm, カイラリティを（30, 16）と導出した. また, 照射ビームに対してSWCNTは垂直でなく, 8度（±2度）程度傾斜していることがわかった.[27] この傾斜の影響は, 後に示すシミュレーション像の導出に反映させた.

図7に示した回折パターンは, 中心対称性を示していないことがわかる. 例えば, 対称位置にあるlayer line（図中AA'とBB'）では, AA'が中心で強度が高いのに対して, BB'では強度が高い位置が分かれている（図中強度が高い位置を三角で示した）. この非中心対称性は, ナノチューブが傾斜しエバルト球が曲面であることの影響である.[33),34)] SWCNTでは運動学的近似が成り立つと仮定し, 回折パターンの中心対称化を行った.

さらに以下のノイズ低減を行った：①ダイレクトビーム近傍の強度からガウス分布を仮定してバックグラウンドを引いた（非弾性散乱に由来する強度を近似した）. ②回折パターン全体に対して一様強度を引いた.

加えて, ダイレクトビーム近傍で以下の処理を行った：ダイレクトビーム近傍では回折強度が高く, 検出器のダイナミックレンジを超えて強度データが飽和している. すなわち飽和した領域では, 正確な回折強度分布とはみなせなくなる. そこで, IPの2回読み取りをすることで, 飽和した領域の強度を再現させ, この問題を解決した.[27]

これらの像処理を施した回折パターンにフーリエ反復位相回復法を適用した再構成像を図8, 9に示す.[27] 再構成像を得る際のフーリエ反復位相回復では, HIOでの100回の反復計算とERでの1000回の反復計算を1セットとし, これを10セット繰り返した. 図8aは得られた再構成像で, 図8bには特徴的な構造を抽出して示した. また, 図8c対応する原子配列モデルを示した. さらに詳細に見るために, 図8aの中央付近を抽出したものを図9aに示す. 比較のためのシミュレーション結果として, exit waveの振幅

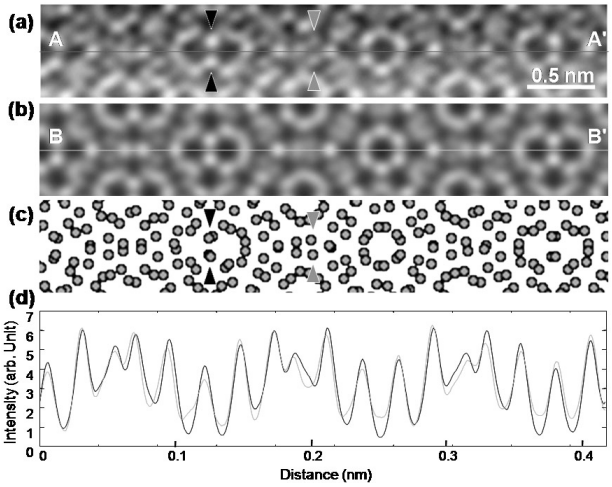

図9　単層カーボンナノチューブでの原子分解能化回折イメージング実証結果.（Verification of atomic-resolution diffractive imaging.）(a) 再構成像, (b) シミュレーション結果, (c) 原子配列モデル, (d) ラインプロファイル比較.

像と原子配列モデル図をそれぞれ図9b, cに示した. Exit wave振幅像と原子配列モデル図の導出には, 回折パターンから導出したカイラリティと試料傾斜角を反映している. これらの比較から, 得られた再構成像は, SWCNTの原子配列を示しているとみなせる. また, 灰色と黒の矢じりで示したコントラストは, それぞれ孤立した炭素原子と2個の炭素原子がオーバーラップしたものであることが, 原子配列モデルとの比較からわかる. すなわち, 得られた再構成像の強度分布は, 炭素原子1個と2個の違いを識別できる程度の定量性があることがわかった. さらに, 図9aと図9bそれぞれの線AA'およびBB'に沿った強度分布（ラインプロファイル）を図9dに示した. 実験結果（図9a）とシミュレーション（図9b）とにわずかな強度の違いが見られるものの, これらは有意な差とは言い難い. 今後さらに実験精度を上げることで, 炭素原子1個と2個の違い以上に定量性を高めることが可能になると考えている.

4. おわりに

以上のように, ここでは軽元素で構成された材料に対して低ダメージかつ原子分解能でのイメージングを可能とする回折イメージング技術について述べた. なお, これまで電子回折イメージングによる原子分解能での実証例はいくつかあるものの, まだ欠陥やグレインバウンダリーなどの非周期な要素を原子分解能で再構成した例はみられていない. これには, 原子配列を示す強い回折スポットと, 非周期構造に由来する回折強度の両方を, 高いダイナミックレンジで記録することが重要になると考える.

また回折イメージングのもう1つの特徴は位相像が得られることであり, 電場や磁場の可視化を行える可能性がある. 電場・磁場の可視化は電子線ホログラフィが有力なツールであるが, 回折イメージングを用いた位相像再生でも, 楔形Siの厚さ変化が示される[30]など, 成果が出始めている. 原子分解能イメージングとともに, 位相像再生は電子回折イメージングの今後重要な方向であると考える.

レンズを極力用いない回折イメージングを活用することで, よりシンプルな装置構成で原子分解能が得られ, かつ, ナノチューブのような立体的で複雑な構造を有する試料に対しても一様な分解能を得られること, 炭素原子1個と2個の違いを強度情報が区別できる定量性を有することは, 今後の材料研究や開発において有用なツールとなりえる要素であると考えている. 今後, 軽元素材料を中心として新たな材料開発およびデバイス開発に, 走査電子顕微鏡のメリットと回折イメージングによる原子分解能構造解析や位相像の再構成とを合わせた本手法および装置が, 貢献できることを期待する.

謝　辞

本研究における実験データの取得および計算機処理は, 日立製作所中央研究所・土橋高志氏, 北海道大学・前原洋祐氏との共同研究によるものである. また, 原子分解能実証実験で用いた単層カーボンナノチューブは, 名古屋大学・篠原久典教授のグループで作製された. この研究の一部は, 独立行政法人科学技術振興機構（JST）の重点地域研究開発推進プログラム（育成研究）により行った.

文　献

1）W. Friedrich, P. Knipping and M. von Laue: Sitzungsberichte der Mathematisch-Physikalischen Classe der Koniglich-Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu Munchen 303 (1912).
2）T. Terada: *Nature* **91**, 135 (1913).
3）T. Terada: *Nature* **91**, 213 (1913).
4）W. L. Bragg: *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **17**, 43 (1913).
5）J. D. Watson and F. H. Crick: *Nature* **171**, 737 (1953).
6）R. Franklin and R. G. Gosling: *Nature* **171**, 740 (1953).
7）D. Sayre: *Acta Crystallogr. A* **5**, 43 (1952).
8）R. W. Gerchberg and W. O. Saxton: *Optik* **35**, 237 (1972).
9）J. R. Fienup: *Appl. Opt.* **23**, 2758 (1982).
10）J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz and D. Sayer: *Nature* **400**, 342 (1999).
11）Y. Takahashi, Y. Nishino, T. Ishikawa and E. Matsubara: *Appl. Phys. Lett.* **90**, 184105 (2007)
12）Y. Takahashi, N. Zettsu, Y. Nishino, R. Tsutsumi, E. Matsubara, T. Ishikawa and K. Yamauchi: *Nano. Lett.* **10**, 1922 (2010).
13）D. Shapiro, P. Thibault, T. Beetz, V. Elser, M. Howells, C. Jacobsen, J. Kirz, E. Lima, H. Miao, A. M. Neiman and D. Sayer: *Proc. Nat. Sci. Acad.* **102**, 15343 (2005).
14）C. Song, H. Jiang, a. Mancuso, B. Amrbekian, L. Peng, R. Sun, S. S. Shah, Z. H. Zhou, T. Ishikawa and J. Miao: *Phys. Rev. Lett.* **101**, 158101 (2008).
15）Y. Nishino, Y. Takahashi, N. Imamoto, T. Ishikawa and K. Maeshima: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 018101 (2009).
16）H. Jiang, C. Song, C. -C. Chen, R. Xu, K. S. Raines, B. P. Fahimian, C. -H. Lu, T. -K. Lee, A. Nakashima, J. Urano, T. Ishikawa, F. Tamanoi and J. Miao: *Proc. Nat. Acad. Sci.* **107**, 11234 (2010).

17）U. Weierstall, Q. Chen, J. C. H. Spence, M. R. Howells, M. Isaacson and R. R. Panepucci: *Ultramicroscopy* **90**, 171 (2002).
18）J. M. Zuo, I. Vartanyants, M. Gao, R. Zhang and L. A. Nagahara: *Science* **300**, 1419 (2003).
19）O. Kamimura, K. Kawahara, T. Doi, T. Dobashi, T. Abe and K. Gohara: *Appl. Phys. Lett.* **92**, 024106 (2008).
20）S. Morishita, J. Yamasaki, K. Nakamura, T. Kato and N. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.* **93**, 183103 (2008).
21）W. J. Huang, J. M. Zuo, B. Jiang, K. W. Kwon and M. Shim: *Nature Physics* **5**, 129 (2009).
22）R. Dronyak, K. S. Liang, Y. P. Stetsko, T. -K. Lee, C. -K. Feng, J. -S Tsai and F. -R. Chen: *Appl. Phys. Lett.* **95**, 111908 (2009).
23）R. Dronyak, K. S. Liang, J. -S Tsai, Y. P. Stetsko, T. -K. Lee and F. -R. Chen: *Appl. Phys. Lett.* **96**, 221907 (2010).
24）L. De Caro, E. Carlino, G. Caputo, P. D. Cozzoli and C. Giannini: *Nat. Nanotechnol.* **5**, 360 (2010).
25）O. Kamimura, T. Dobashi, K. Kawahara, T. Abe and K. Gohara: *Ultramicroscopy* **110**, 130 (2010).
26）F. Hue, J. M. Rodenberg, A. M. Maiden, F. Sweeney and P. A. Midgley: *Phys. Rev. B* **82**, 12415 (R) (2010).
27）O. Kamimura, Y. Maehara, T. Dobashi, K. Kobayashi, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Shioya and K. Gohara: *Appl. Phys. Lett.* **98**, 174103 (2011).
28）M. J. Humphry, B. Kraus, A. C. Hurst, A. M. Maiden and J. M. Rodenburg: *Nature Communications* **3**, 730 (2012).
29）C. T. Putkunz, A. J. D'Alfonso, A. J. Morgan, M. Weyland, C. Dwyer, L. Bougeois, J. Etheridge, A. Roberts, R. E. Scholten, K. A. Nugent and L. J. Allen: *Phys. Rev. Lett.* **108**, 073901 (2012).
30）J. Yamasaki, K. Ohta, S. Morishita and N. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.* **101**, 234105 (2012).
31）上村　理, 郷原一寿：*Microscopy*（日本顕微鏡学会誌）, in press.
32）M. Born and E. Wolf: *Principle of Optics*, 7th ed. (1999).
33）K. Hirahara, S. Bandow, H. Kataura, K. Kociak and S. Iijima: *Phys. Rev. B* **70**, 205422 (2004).
34）J. C. Meyer, M. Paullet, G. S. Duesberg and S. Roth: *Ultramicroscopy* **106**, 176 (2006).

プロフィール

上村　理　Osamu KAMIMURA
㈱日立製作所中央研究所
Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.
〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
1-280 Higashi-koigakubo, Kokubunji-shi, Tokyo 185-8601, Japan
e-mail: osamu.kamimura.ae@hitachi.com
最終学歴：北海道大学大学院工学研究科
専門分野：電子顕微鏡学, 電子回折
現在の研究テーマ：電子回折イメージング

郷原一寿　Kazutoshi GOHARA
北海道大学大学院工学研究院応用物理学部門
Division of Applied Physics, Faculty of Engineering, Hokkaido University
〒060-8628 札幌市北区北13西8
Kita13 Nishi8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan
e-mail: gohara@eng.hokudai.ac.jp
最終学歴：名古屋大学大学院工学研究科
専門分野：生物物理学
現在の研究テーマ：回折イメージング