

電子回折顕微法

Electron Diffractive Imaging

郷原 一 寿^a, 上村 理^b

Kazutoshi Gohara and Osamu Kamimura

^a北海道大学大学院工学研究科応用物理学専攻

^b株式会社日立製作所中央研究所

要 旨 実験により得られる回折パターンをもとに、計算機のデジタル処理によってイメージングを行う回折顕微法に関する研究が活発化している。この手法は、結像のためのレンズを必要とせず、回折パターンを基本とするにもかかわらず、周期性を持たない非結晶な物質に対しても回折限界分解能のイメージングを実現することが原理的には可能である。回折顕微法の原理、研究の現状、電子回折顕微法の実験例を紹介し、最後に今後の課題と展望について触れる。

キーワード：回折顕微法、回折顕微鏡、位相問題、反復位相回復法

^a〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目
TEL: 011-706-6636; FAX: 011-706-6859
E-mail: gohara@eng.hokudai.ac.jp

1. はじめに

原子が識別できる空間分解能で、物質の構造を知ることが如何に大きな意味を持つかは、DNA、カーボンナノチューブなどの原子スケール構造解明とその後の展開を見れば明らかである。これらの構造解明には、X線または電子による回折パターンが重要な役割を果たしている。“回折”は“結晶”と対になっているという理解は、X線・電子線領域で研究している者にとっては説明するまでもないであろう。すなわち、原子スケールの構造を前提にする分野では、回折という現象が、周期性をもつ結晶に対してのみ問題になるという一般的な常識がある。しかし、“回折顕微法 (Diffraction Microscopy)” 又は “回折イメージング (Diffractive Imaging)” と呼ばれる新たな方法の出現によりこの常識は大きく変わりつつある。回折顕微法とは、図1に示すように、実験によって計測された回折パターンを元に計算機による数値計算によって実像を得るイメージング手法であり、物理的なレンズの機能をデジタル計算によって実現する “デジタルレンズ” と言える。

この手法は、波の性質を持つもの一般に適用可能であることから、ド・ブROI波長の電子に対しても応用できる。我々は、回折顕微法の可能性に関心を持っており、この手法の基礎と電子顕微鏡への応用の両面から研究を進めている。本稿では、回折顕微法の基礎となる位相問題と反復位相回復法を説明し、研究の現状を概観する。次に著者らの電子回折顕微鏡に対する取組みの一部を紹介し、今後の課題と展望について触れる。なお、紙数が限られていることから、詳細な解析法、定量的な取扱いについては省略した。

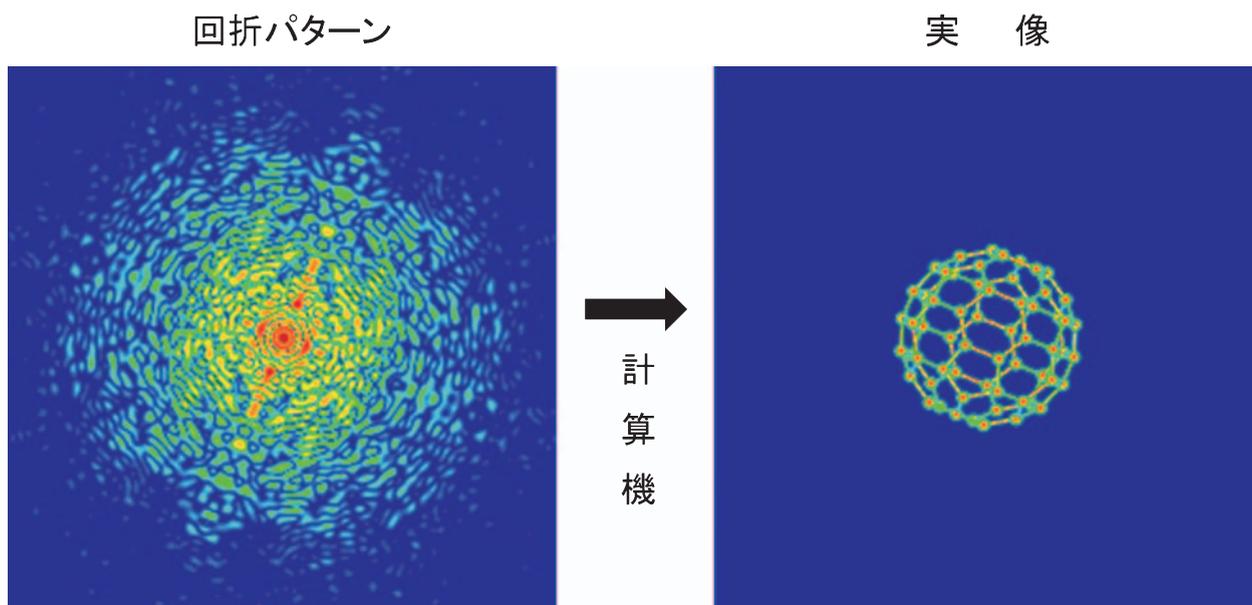


図1 回折顕微法 (シミュレーション)

2. 位相問題

実数 r と k を変数とする、以下の2つの複素関数 $f(r)$ と $F(k)$ を考える。

$$\begin{aligned} f(r) &= |f|e^{i\phi(r)} \\ F(k) &= |F|e^{i\phi(k)} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $(|f|, \phi)$ と $(|F|, \Phi)$ はそれぞれ $f(r)$ と $F(k)$ の振幅、位相である。

2つの複素関数が、以下のフーリエ変換 \mathbf{F} およびフーリエ逆変換 \mathbf{F}^{-1} によって関係しているとする。

$$\begin{aligned} F(k) &= \mathbf{F}(f(r)) \\ f(r) &= \mathbf{F}^{-1}(F(k)) \end{aligned} \quad (2)$$

以降の説明を簡単にするために、(2) 式の関係を模式的に以下のように表現する。

$$(|f|, \phi) \Leftrightarrow (|F|, \Phi) \quad (3)$$

振幅 $|f|$ と $|F|$ (または一方) が得られている時、位相 ϕ と Φ (または一方) を求める問題を位相問題 (phase problem) あるいは位相回復問題 (phase-retrieval problem) と呼ぶ。

位相問題は異なる多くの分野で現われる。試料内で1回のみ散乱され (第一 Born 近似) かつ散乱された波を十分遠方で観測する条件 (フラウンフォーファー回折) では、散乱体 f と回折波 F の間には (2) 式の関係があり、典型的な位相問題としてよく知られている。実験によって得られる回折パターンからは、回折波の振幅 $|F|$ は求められるが、位相 Φ は直接得られない。何らかの方法で位相 Φ が求められれば、フーリエ変換によって、対象とする物質のイメージ $|f|$ または ϕ (位相像) が得られる。ここで、散乱体の実体は、電子線の場合には静電ポテンシャル分布、X線の場合には電子密度分布である。

3. 反復位相回復法

回折顕微法の基本となる、位相を求めるための“反復位相回復法 (Iterative Phase Retrieval)”について説明する。1971年、Gerchberg and Saxton (以降、G.S. とする) は電子顕微鏡の対物レンズの像面で得られる実像と回折面 (後焦点面) で得られる回折パターンとの2つの強度を用いて、それぞれの位相決定に関する論文を発表した¹⁾。1972年には具体的なアルゴリズムを考案し²⁾、同じ年に Gerchberg は電子顕微鏡による実験によってアルゴリズムの有効性を実証した³⁾。像面 (image plane) と回折面 (diffraction plane) での波 $f(r)$, $F(k)$ が、互いに (2) 式のフーリエ変換の関係にあるとき、一般に計測されるものは強度であり、振幅 $|f|$, $|F|$ は求められるが、位相 ϕ , Φ は求められない。G.S. は、振幅 $|f|$ と $|F|$ を計測値の強度より求め、位相 ϕ と Φ を計算によって求めることを考えたのである。

これら一連の研究によって示されたことを、文献2)、4)

で考案されたと同様な図2で説明する。最初に適当な初期位相 ϕ を仮定し、計測値より求めた振幅 $|f|$ (左側の“オブジェクト拘束条件”) と組み合わせ $f = (|f|, \phi)$ とし (左上), f をフーリエ変換 (FT) し $F = (|F|, \Phi)$ とする (右上). $|F|$ を回折面で計測した回折パターンの強度より求めた振幅 $|F'|$ (右側の“フーリエ拘束条件”) に置き換え、計算によって求められた位相 Φ と組み合わせ新たに $F' = (|F'|, \Phi)$ とし (右下), それを逆フーリエ変換 (FT⁻¹) し, $f' = (|f'|, \phi')$ とする (左下). 振幅 $|f'|$ を計測値より求めた振幅 $|f|$ (左側の“フーリエ拘束条件”) に置き換え、計算によって求められた位相 ϕ' と組み合わせ新たに $f = (|f|, \phi')$ とし、同様な手順を繰り返す。このアルゴリズムによって、位相 ϕ , Φ が求められることを示したのである。

1978年、Fienup は G.S. の提案したアルゴリズムをさらに一般化した⁴⁾。G.S. は、(3) 式で2つの振幅が分かっている場合に、この2つを拘束条件として残り2つの位相を求める問題を考えたが、Fienup は回折パターンの振幅 $|F|$ のみが得られているときにこれをフーリエ拘束条件とし、 f には実関数・非負性および対象を取囲む領域 (サポート) をゼロとするオブジェクト拘束条件を付加し、2つの位相 ϕ , Φ および振幅 $|f|$ を求める問題に拡張し、新たなアルゴリズムを提案した。1982年には、現在標準的に使用されている、ER・HIO などを含む複数のアルゴリズムを比較検討し、G.S. が提案した2つの強度測定を前提とする場合を two intensity measurement、回折パターンの強度のみの場合を single intensity measurement と呼んで区別した⁵⁾。これ以降、反復位相回復法に関して、サポート (オブジェクト拘束条件)^{6,7)}、収束性^{8~10)}、複素関数への応用^{11,12)}、位相回復問題全般^{13~16)} など多くの研究が行われた。

図1は、文献4)と同様なシミュレーションの例である。フーリエ拘束条件として左側の回折パターン $|F|^2$ を用い、オブジェクト拘束条件として f を実関数・非負および物体を取囲む領域をゼロとし、HIO500回・ER500回繰り返した結果、右側の実像 $|f|$ が得られた。これはシミュレーションであるので、実像をもとに回折パターンを作成したのであるが、オリジナルの実像を忠実に再構成している。

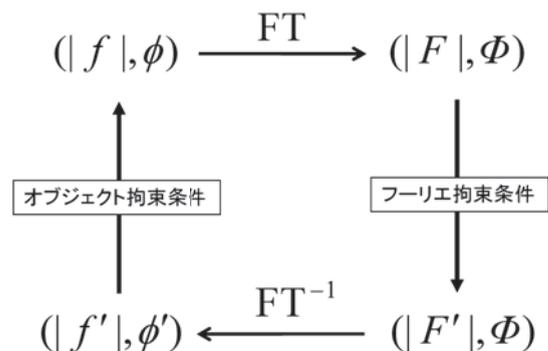


図2 反復位相回復法

4. 研究の現状

反復位相回復法によって、回折パターンの計測データから物質のイメージングが実際に可能なことは、1999年にSayreのグループによって初めて示された¹⁷⁾。波長1.7 nmの軟X線により周期性のない非結晶試料からの回折パターンをもとに試料のイメージングに成功したのである。これを分岐点として、回折パターンによって、結晶性を前提とせず、対物レンズも必要としない新たなイメージング手法の開拓が始まり、この10年間で飛躍的に進展した。特に、X線領域においては、次世代高輝度高干渉性光源プロジェクトの中心的手法として大きな期待が寄せられている^{18~21)}。1999年以降、3Dへの拡張²²⁾、生物試料への適用^{23~25)}、電子が剥がれる(試料が壊れる)前に超高速で回折パターンを取得できる実験的可能性の検証²⁶⁾、フェムト秒レーザーによる卓上X線による検証²⁷⁾など、非常に多くの報告があり、その拡がりの大きさを見せている。電子線についても以下の実験が行われている。

2002年、SpenceらのグループはTEM(Phillips CM 200 FEG)を用いて加速電圧40 kVで、直径約20 nmの2つの穴(“two empty holes”)の回折パターンをもとに位相回復を行い、サポートの形状、角度広がり、コンプレックスオブジェクトなど、電子顕微鏡における問題点・課題について検討を加えている²⁸⁾。実験は対物レンズの後焦点面で得られた回折パターンを使用しており、通常TEM像と比較して分解能は劣っているが、電子線領域でもこの手法によって実像が得られることを実験的に初めて示した報告である。

2003年、Zuoのグループはダブルカーボンナノチューブ(DWNT)を試料として、加速電圧200 kV(JEOL 2010F)のナノディフモードで、装置が保証している点分解能2.2 Åを上回る1 Åが得られたと報告し、電子線領域でのこの手法のポテンシャルの高さをアピールした²⁹⁾。また、2009年にはグラフェン上の単一ナノ結晶(CdS量子ドット)をサブオン

グストローム分解能でイメージングしている³⁰⁾。

2008年、著者らのグループは、マルチウォールカーボンナノチューブ(MWCNT)を試料とし、加速電圧20 kVで、ウォール間隔3.4 Åの分解能を得た³¹⁾。この結果は、結像に必要な対物レンズを使用せずに計測した回折パターンをもとに実像がイメージングできることを、電子線領域で示した最初の例である。また、加速電圧が低い領域の可能性を実証したという点で、この手法の新たな方向性を示している。

2008年、名古屋大学の田中らのグループは、Cs補正器(CEOS GmbH)搭載のTEM(JEOL 2100F)200 kVで、Siのダンベル構造を約1 Å分解能でイメージングすることに成功した³²⁾。球面収差補正器付き制限視野回折によって、回折顕微法を適用する上で重要な条件である入射ビームの平行性および微小サイズ照射領域の2つを同時に実現している。試料を取り囲む特別なサポートを必要としないために、種々の試料への適用が可能となることから、今後の応用範囲を拡大することが期待される。

5. 電子回折顕微鏡

ここでは、著者らの実験的取組みの具体的な例を2つ紹介する。

5.1 実験例1：電子回折顕微法の検証

図3に著者らが行ったMWCNTの実験例を示す³¹⁾。Cuメッシュ上にアーク放電によって成長させたMWCNTの中から、200 kVのTEM(HITACHI HF-2000)を用いて、孤立している一本のMWCNTを選択した。結像のための対物レンズを持たないRHEED改良装置によって、試料以外からの散乱のバックグラウンド除去、振動などに注意し、同じ一本のMWCNTのほぼ同一領域から回折パターンを取得した。ここで、加速電圧20 kV、収束角0.05 mrad、試料から検出面までの距離57 cmであり、露光時間60秒でIP(イメージングプレート)に記録した。左側の回折パターンには水平方向にナノチューブ特有の強度分布が見られる。中心部分は飽和

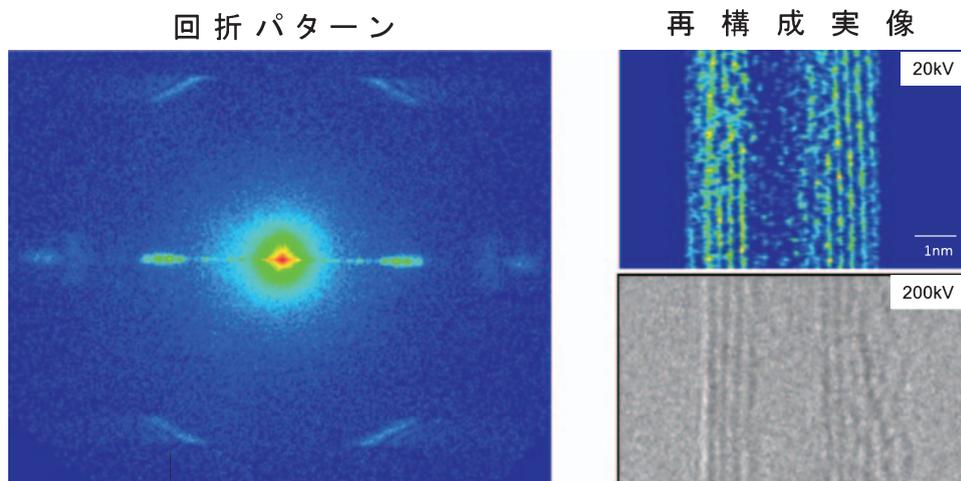


図3 電子回折顕微法の検証例

しており、飽和領域を一部除去した回折パターンから振幅を計算し、それをフーリエ拘束条件として使用し、オブジェクト拘束条件には試料を取り囲む縦長サポートおよびポジティブリアル条件を用いて、HIO・ERそれぞれ500回の位相回復を行った結果が右側（上）の再構成実像である。比較のために右側（下）にTEM（200 kV）で取得した実像を示した。ほぼ同様な構造を再現していることが良く分かる。ベッセル関数のモデル強度および一次元位相回復も併用し、外径、内径、ウォール間隔を再構成実像とTEM実像とを独立に測定した結果、それぞれ3.8 nm、1.9 nm、0.34 nmであり、測定誤差範囲内で両者に定量的な一致が確認された。異なる初期値、異なる外形のサポートから出発したものは互いにわずかに異なる像となったが、どれもこれらの特徴的なサイズは一致していた。

この実験によって、結像のための対物レンズを用いず、20 kVの比較的低い加速電圧でも電子回折顕微鏡が可能であることが実証された。

5.2 実験例2：電子回折顕微鏡

次に、従来の電子顕微鏡の性能を活かしつつ、結像のための対物レンズを使用せずに回折パターンを計測可能とする、回折顕微鏡の試作機を開発し、それによるイメージングを行ったので、予備実験の結果を一つ説明する³³⁾。

試作機は、SEM（走査型電子顕微鏡）をベースとしており、SEMモードと回折顕微鏡モードに電子光学系を切り換えることが可能である。図4に例を示す。最初にSEM機能によって、“○”の領域を順次拡大して観察領域をしばり込む（左から1万倍、10万倍、100万倍の3枚のイメージ）。次に、最大倍率に達した段階で、さらに拡大したい領域に平行ビームを照射して、回折パターンを計測し、それをもとに回折顕微鏡法により実像を再構成した。実験例1と同様な4層のMWCNTであることが分かる。この例では30 kVであるが、

さらに低加速でもイメージング可能であることが明らかとなっており、高分解能化、ノイズ低減などと併せてさらなる改善を進めている。

この試作機では、SEMによって初期画像およびサポート領域を得ることができ、回折顕微鏡法の重要なオブジェクト拘束条件として、実験データをそのままアルゴリズムに組み込むことができる。回折顕微鏡法を電子顕微鏡として装置化する場合の具体的な例を示している。すなわち、従来得られている手法で荒い画像（コースイメー）を観察し、さらに高い分解能を求めたい場合は回折顕微鏡法で詳細な画像（ファインイメー）を観察する、相補的な使用が想定できる。STEM、収差補正器付TEMなどもコースイメーの候補となり、既存技術と回折顕微鏡法をシームレスに接続すれば、これまでに得られていない高分解能化を実現できる可能性を示している。

6. 課題と展望

回折パターンを実験によって測定し、これをもとに計算機のデジタル処理によって実像を得る回折顕微鏡法の主要構成要素は、回折パターン計測装置と計算機である。前者に必要なことは、(2)式のフーリエ変換の関係を満たす理想的な回折パターンの計測である。理想から外れる主要なファクターは、コヒーレンス長、量子ノイズ、非弾性散乱、ダイナミックレンジなどがあり、これらへの対処法が課題となる。後者は、ハードウェアとしては計算機パワーを上げることであり、ソフトウェアとしては、アルゴリズムの検討³⁴⁾が課題となる。回折顕微鏡法の基本である反復位相回復法の収束性に対しては、G.S.以来、いまだに多くの議論が続いているが³⁵⁾、この10年間の歴史を見ると実験的に可能であることは否定しようがない。拘束条件、解の一意性、結晶学の位相問題・MEM（最大エントロピー法）との関係など、位相問題に対する一連の古くて新しい残された問題¹⁵⁾に対して、今後よ

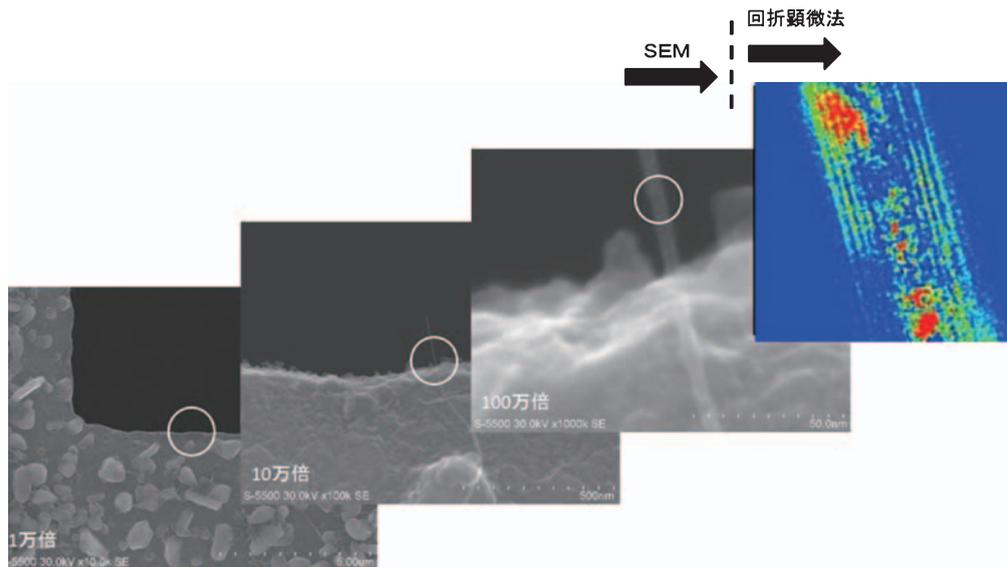


図4 SEMと回折顕微鏡法によるシームレスな高分解能イメージング

り広い枠組みで整理して行くことが課題^{36,37)}であり、フーリエ変換で結ばれた二つの関数空間の構造を理解することが、アルゴリズムの発展にとって重要である。

回折顕微法によるイメージングが実験的に実証されている例は、圧倒的にX線が多い。これは放射光源というハードウェアの存在に支えられている。電子顕微鏡においても、実験例2で示したような従来技術との接続を見据えた研究開発とともに、パルス電子源^{38,39)}、単原子電子源⁴⁰⁾などの新規な光源の可能性を追求する研究も開始されている。遠くない将来、この手法は電子顕微鏡の分野に埋め込まれるであろう。今はそのプロセスが着実に進んでおり、回折に対する日本の研究の歴史および電子顕微鏡の高い技術力を持ってすれば、その進展を大いに加速することができる。これまでは、既に見えているものを対象にして、この方法でも見えることを検証している段階であると言える。今後は、今までに見えていないものをイメージングすることが始まる。この手法の分解能に対する原理的限界は回折限界である。電子顕微鏡においてもド・ブROI波長を基準にした分解能の評価が必要になるだろう。今の時点で分解能がどこまで達成できるかは明らかでないが、長期的な視点に立てば技術の発展は原理的限界に向かって収束する。

2008年8月に大阪で開催された第21回IUCr(国際結晶学連合会議)で、この手法の可能性を早くに提唱し、実証に貢献したSayreに、権威あるEwald賞が授与された。この国際会議は、会議の名称から明らかなように、結晶学ではもっとも大きな国際的な集會の一つである。結晶学の団体(集団)が結晶でない物質への適用を掲げるこの手法の可能性の大きさを評価したことは、とても重要なサイエンスの分岐点を示しており、今後の展開が大いに期待される。

謝 辞

日頃より回折顕微法に関するディスカッションをしていただいている、田中信夫先生(名大)、山崎順先生(名大)、塩谷浩之先生(室工大)、西野吉則氏(理研)、そして、Prof. J.C.H. Spence (Arizona State University)、Prof. J.M. Zuo (University of Illinois)に深く感謝します。なお、本稿に記した一部はJST育成研究プロジェクトとして実施されていることをここに記します。

文 献

- Gerchberg, R.W. and Saxton, W.O.: *Optik*, **34**(3), 254–284 (1971)
- Gerchberg, R.W. and Saxton, W.O.: *Optik*, **35**(2), 237–246 (1972)
- Gerchberg, R.W.: *Nature*, **240**, 404–406 (1972)
- Fienup, J.R.: *Opt. Lett.*, **3**(1), 27–29 (1978)
- Fienup, J.R.: *Appl. Opt.*, **21**(15), 2758–2769 (1982)
- Fienup, J.R., Crimmins, T.R. and Holsztynski, W.: *J. Opt. Soc. Am.*, **72**(5), 610–624 (1982)
- Crimmins, T.R., Fienup, J.R. and Thelen, B.J.: *J. Opt. Soc. Am. A*, **7**(1), 3–13 (1990)
- Fienup, J.R. and Wackerman, C.C.: *J. Opt. Soc. Am. A*, **3**(11), 1897–1907 (1986)
- Seldin, J.H. and Fienup, J.R.: *J. Opt. Soc. Am. A*, **7**(3), 412–427 (1990)
- Takajo, H., Takahashi, T., Kawanami, H. and Ueda, R.: *J. Opt. Soc. Am. A*, **14**(12), 3175–3187 (1997)
- Fienup, J.R.: *J. Opt. Soc. Am. A*, **4**(1), 118–123 (1987)
- Fienup, J.R. and Kowalczyk, A.M.: *J. Opt. Soc. Am. A*, **7**(3), 450–458 (1990)
- 前田純治, 村田和美: 光学における位相回復問題, 光学, 第11巻第3号, 230–240 (1982)
- 中島伸治, 朝倉利光: ヘルベルト変換による位相回復, 光学, 第11巻第3号, 241–252 (1982)
- Millane, R.P.: *J. Opt. Soc. Am. A*, **7**(3), 394–411 (1990)
- Michael V. Klibanov, Paul E. Sacks and Alexander V. Tikhonravov: *Inverse Problems*, **11**, 1–28 (1995)
- Miao, J., Charalambous, P., Kirz, J. and Sayre, D.: *Nature*, **400**, 342–344 (1999)
- 西野吉則, 石川哲也: 放射光, **19**(1), 3–14 (2006)
- 西野吉則, 石川哲也: まてりあ, **45**(2), 99–105 (2006)
- 坂田 誠: 真空, **49**(11), 683–688 (2006)
- 西野吉則: 顕微鏡, **44**(1), 24–29 (2009)
- Miao, J., Ishikawa, T., Johnson, B., Anderson, E.H., Lai, B. and Hodgson, K.O.: *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 88303 (2002)
- Miao, J., Hodgson, K.O., Ishikawa, T., Larabell, C.A., LeGros, M.A. and Nishino, Y.: *PNAS*, **100**(1), 110–112 (2003)
- Shapiro, D., Thibault, P., Beetz, T., Elser, V., Howells, M., Jacobsen, C., Kirz, J., Lima, E., Miao, H., Neiman, A.M. and Sayre, D.: *PNAS*, **102**(43), 15343–15346 (2005)
- Nishino, Y., Takahashi, Y., Imamoto, N., Ishikawa, T. and Maeshima, K.: *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 018101 (2009)
- Gaffney, K.J. and Chapman, H.N.: *Science*, **316**, 1444 (2007)
- Sandberg, R.L., Paul, A., Raymondson, D.A., Hädrich, S., Gaudiosi, D.M., Holtsnider, J., Tobey, R.I., Cohen, O., Murnane, M.M., Kapteyn, H.C., Kapteyn, H.C., Song, C., Miao, J., Liu, Y. and Salmassi, F.: *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 098103 (2007)
- Weierstall, U., Chen, Q., Spence, J.C.H., Howells, M.R., Isaacson, M. and Panepucci, R.R.: *Ultramicroscopy*, **90**, 171–195 (2002)
- Zuo, J.M., Vartanyants, I., Gao, M., Zhang, R. and Nagahara, L.A.: *Science*, **300**, 1419–1421 (2003)
- Huang, W.J., Zuo, J.M., Jiang, B., Kwon, K.W. and Shim, M.: *Nature Phys.*, **5**, 129–133 (2009)
- Kamimura, O., Kawahara, K., Doi, T., Dobashi, T., Abe, T. and Gohara, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 024106 (2008)
- Morishita, S., Yamasaki, J., Nakamura, K., Kato, T. and Tanaka, N.: *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 183103 (2008)
- Kamimura, O. et al.: *Microsc. Microanal.*, **14**(Suppl 2), 826 (2008)
- Elser, V.: *J. Opt. Soc. Am. A*, **20**(1), 40–55 (2003)
- Klibanov, M.V.: *J. Math. Anal. Appl.*, **323**, 818–843 (2006)
- Shioya, H. and Gohara, K.: *Opt. Commun.*, **266**, 88–93 (2006)
- Shioya, H. and Gohara, K.: *J. Opt. Soc. Am. A*, **25**(11), 2846–2849 (2008)
- Spence, J.C.H. and Doak, R.B.: *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 198102 (2004)
- 荒河一渡: 顕微鏡, **43**(4), 303–304 (2009)
- Urata, T., Cho, B., Rokuta, E., Oshima, C., Terui, Y., Saito, H., Yonezawa, A. and Tsong, T.T.: *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 143120 (2007)