

講座

透過型電子顕微鏡観察への第一歩

湯蓋邦夫

東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

A First Step for Transmission Electron Microscopy

Kunio YUBUTA

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Received April 9, 2007; E-mail: yubuta@imr.tohoku.ac.jp

This article is an introduction to transmission electron microscopy for researchers of crystal growth and synthesis, who are interested in observations for the microstructure and the crystal structure by electron diffraction, imaging and spectrometry. An example of experimental TEM observation and analysis is shown.

Key Words: *Transmission Electron Microscopy*

1. はじめに

最近のナノオーダーの領域に到達した結晶・材料開発において、透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) は、必要不可欠の実験装置となっている。特に、結晶・材料内部の組織・原子配列を評価出来る最も有力な実験手段として各種先端材料の評価に広く利用されている。

筆者は、結晶成長・結晶合成の専門家ではなく、TEM を使って無機化合物・金属材料の微細構造・結晶構造について研究する所謂「電顕屋」である。最近、TEM 観察用の試料作製と観察・解析がもっぱらで、アーク溶融法を用いて自身で金属ボタン試料を作製したのは、学生時代まで遡る。という訳で、私は、日本フラックス成長研究会の本流から見れば異端者だが、今回は誌面を頂き、結晶合成の専門家である会員の方々に、「TEM 観察の最初の一歩」を簡単に解説する。

実際、非常に結晶性の良いミリメートル・オーダーの単結晶が合成された場合の結晶構造的キャラクタリゼーションにおいては、TEM 観察よりも光学顕微鏡や単結晶 X 線構造解析が威力を発揮することが多いだろうが、TEM でしか出来ないこともたくさんある。本講座では、TEM 観察ならではの特徴を中心に説明する。

2. TEM の概要

2.1 TEM 観察からわかること

TEM 観察の利点として最初に挙げられる点は、「百聞は一見に如かず」の言葉があるように、“実空間”上で直接組織・原子配列を観ることが出来ることだろう。単結晶・粉末回折法で得られる情報は、空間分解能が高く定量的であるが、“逆空間”における情報であり、実空間上の情報を得るためにはフーリエ変換が必要となる。それに引き換え、TEM では Fig.1 に示すように、結像過程において二度のフーリエ変換を行い、実空間上に結像させていることから、実空間・逆空間どちらの情報についても、容易に観察可能である。実際 TEM では、像と回折パターンの切り替えは、ボタン一つ押

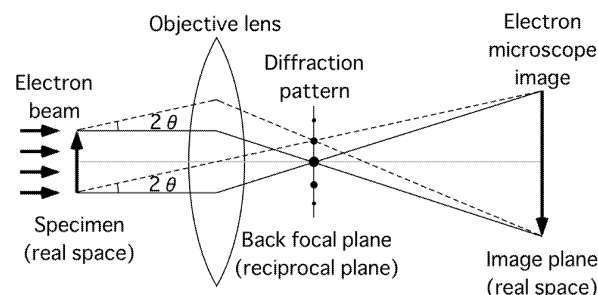


Fig.1 Optical ray diagram in a TEM.

すだけで簡便に行うことが出来る。これは、試料への入射電子線の方位合わせのときに、頻りに像と回折との切り替えを行うことから、観察上非常に重要なことである。

TEM は、100~1,000,000 倍という幅広い観察倍率を持つ。加えて現在、一般的な加速電圧 200 kV の TEM の分解能は、2 Å 以下であり、さらに最新鋭の装置ではサブ Å オーダーに到達している。これは、一時期停滞感のあった TEM のハード面において、近年その開発が積極的に進められていることが背景にあり、その傾向は現在も続いている。

また TEM では、「像 (imaging) ・回折 (diffraction) ・分光 (spectrometry)」をナノオーダーで同一領域から取得出来る (Fig.2)。これは、ほかの実験手法では出来ない TEM の目玉の一つである。運悪く単結晶ではなく、第二相を含んだ結晶や、双晶を含む結晶が合成された場合でも、TEM 内で注意深く「単結晶」領域だけを選択して観察・分析することが可能である。幸運であれば、第二相の観察・分析も可能かもしれない。同様に、粒界や異相界面など、その物性を解釈するには非常に重要な箇所からの情報も取得出来る。つまり、TEM は特に「局所構造解析」で力を発揮する。

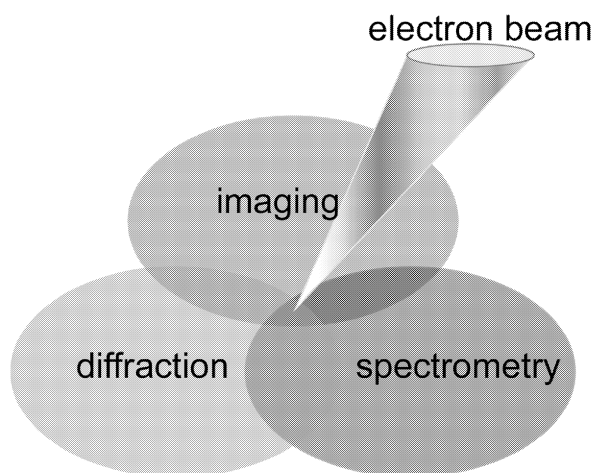


Fig.2 A schematic illustration of characteristic features in transmission electron microscopy.

TEM では、様々な特殊な観察も可能である。その用途に合わせて試料ホルダーを選ぶことによって、高温・低温での相変態や応力をかけた試料の組織変化を、動的に観察出来る。「その場観察」によって、「そのとき」結晶・材料に何が起こったのかが一目瞭然となる。

2.2 TEM 観察時に注意すること

TEM 観察で留意しなければいけない点は、観察領域が非常に狭いということである。「木を見て森を見ず」ということに陥る可能性が非常に高い。光学顕微鏡(OM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、X 線回折法と併用し、総合的に像および回折パターンを解釈することが重要である。

そのほかとして、得られた像は、電子線入射方向へ投影された情報であることを忘れてはいけない。それを補完すべく、様々な入射方向からの観察を行い、三次元空間へ展開することが、その構造体の本質的な理解にとって重要である。最近、「電子線トモグラフィ」と呼ばれる新しい手法が開発され、結晶の内部組織を三次元的に解析することが可能になりつつある。

また、電子線を試料に照射するため、多かれ少なかれ TEM 試料は、照射損傷の影響を受けており、特に有機物などの試料は見る見る壊れてしまう。出来るだけ素早い操作が必要となるのはもちろんのこと、像の解釈において照射ダメージについても十分考慮しなければならない。

3. TEM 実験

3.1 TEM 試料作製

TEM 観察において、試料作製はその後の解析結果に大きな影響を及ぼす非常に重要な実験過程である。良い TEM 試料を作製出来れば、観察も非常に容易になり、そこから得られるデータがクリアになるために、アーティファクトに悩まされることが少なくなる。一般的に、TEM 試料作製が、TEM 観察を始めるにあたって、大きな障壁の一つであろう。簡単ではあるが、いくつかの代表的な TEM 試料作製法を紹介する。

(i) 粉砕法 粉砕法は、非常に簡便な試料作製法である。有機溶媒中に試料を分散させてそれをカーボン蒸着したマイクログリッドに滴下させる。特に小さな試料では、試料端の

試料厚さの薄い場所(厚さ 10 nm 以下)を狙えば、格子像まで観察可能である。

(ii) 電界研磨法 金属試料で最も一般的な試料作製法である。試料作製中の歪みやイオンビームによる照射損傷を避けることが出来る。研磨終了時に不純物膜が形成されることがある。

(iii) イオンミリング法 数 kV の電圧で加速したイオンを試料表面に照射し、試料の原子をスパッタリングし、薄膜試料を作製する方法である。半導体やセラミックスまたは多層膜の薄片試料を作製する手法として、近年数多く用いられている。

(iv) FIB 法 最近その利用が積極的に行われている試料作製手法である。自分の観察したい局所を狙って TEM 試料を作製出来ることに特長がある。収束したイオンビームを照射して試料の薄膜化する。表面層の試料ダメージに留意する必要がある。

3.2 TEM 観察・解析

3.2.1 結像

TEM 観察では、いくつかの結像の方法があり、「観察したいこと」に応じて、その方法を選択する。

(i) 回折コントラスト像 試料を透過した電子線は、透過波と回折波に分かれるが、これらを上手に選択して結像することで、意味のあるコントラストを有する像を得ることが出来る。明視野像(Fig.3(a))・暗視野像(Fig.3(b))のように、試料の場所ごとに回折条件が変化して現れる像コントラストを「回折コントラスト」と呼ぶ。この回折コントラスト像は、単一の結晶格子面による回折波だけで結像するので、原子配列を直接見ることは出来ない。しかし、この方法は結晶全体を見渡して結晶欠陥や格子歪みの空間分布を明らかにするときや、結晶欠陥の構造について比較的マクロな情報を得るには非常に有効である。

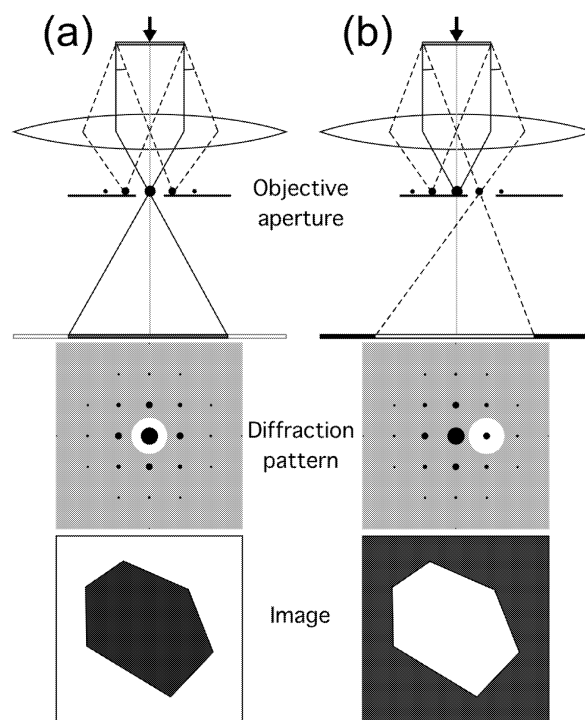


Fig.3 Ray diagrams showing (a) a bright field image and (b) a dark field image.

ここで、暗視野像の効用について述べる。暗視野像は結晶内でその回折を起こしている格子面群の存在する位置を全体として把握する際に有用である。結晶 A, B からできている多結晶体のモデルを考える。後焦点面では結晶 A, B からの回折パターンが重畳して観測される。回折パターンだけから見ると試料は単結晶であると判断しかねない危険性があるが、対物しぼりの位置を移動させてそれぞれの回折波に対応する暗視野像を観察すれば、結晶 A, B の片方だけが明るく見えるので、単結晶体ではないことが判断できる。同時に、試料中の結晶 A, B の組織分布の情報も得られる。

(ii) 位相コントラスト像 高分解能電子顕微鏡像と呼ばれるもので、通常、晶帯軸入射となるように電子線を入射させ、対物絞りの中に透過波と数個の回折波を通した条件で観察する (Fig.4)。電子の進んだ経路がそれぞれの波によって異なるために、ある位置で干渉し、その位相差によって結像した像である。実際、原子配列像を観察するためには、多くの回折波が必要となる。また、得られた像のコントラストは、試料厚さやディフォーカス量に対して敏感に変化するので、その解釈においてはシミュレーション像と比較するなど慎重を期さなければならない。

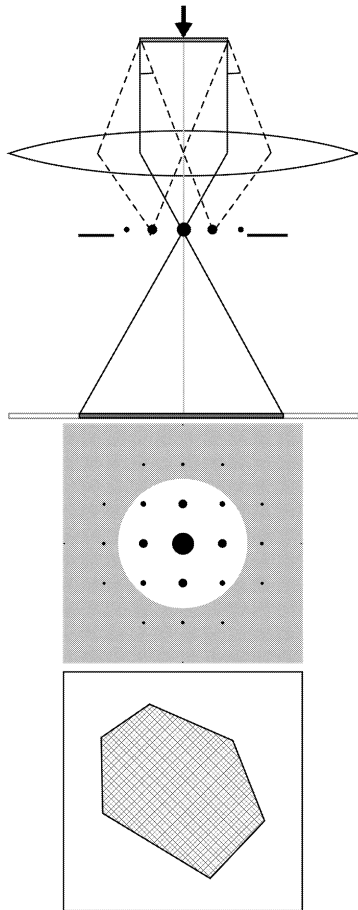


Fig.4 Ray diagram showing a high-resolution image.

(iii) HAADF-STEM 像 試料にフォーカスした電子線を走査し、試料を透過した電子強度を電子線位置の関数として二次元マッピングする走査透過型電子顕微鏡を用いて、比較的広角散乱した電子を用いて結像した像を、High-Angle Annular Detector Dark-Field Scanning Transmission Electron

Microscopy (HAADF-STEM) 像と呼ぶ。位相コントラスト法で問題となるフォーカスに像コントラストの反転がなく像解釈が容易であることと、像コントラストが原子番号のおよそ二乗に比例し高い原子種識別能力をもつ。

3.2.2 回折

電子回折の特徴として、波長が短いため (CuK α 1.54184 Å, 200 kV, 加速電子線 0.0251 Å) エバルド球を平面近似とすることが出来、逆格子点をほぼ歪みなしで観察出来ることが挙げられる (Fig.5)。また、一般に極めて薄い平板状の試料が用いられるために、逆格子点は平板に垂直方向に伸びていると見なされる。これら平面的なエバルド球と逆格子点の伸びのために、電子回折ではブラッグ条件から多少ずれていても回折は生じる。また、電子線と物質との相互作用が、X 線に比べるとおよそ 10^4 倍と強いため、超格子反射の有無がより鮮明に判断出来る。

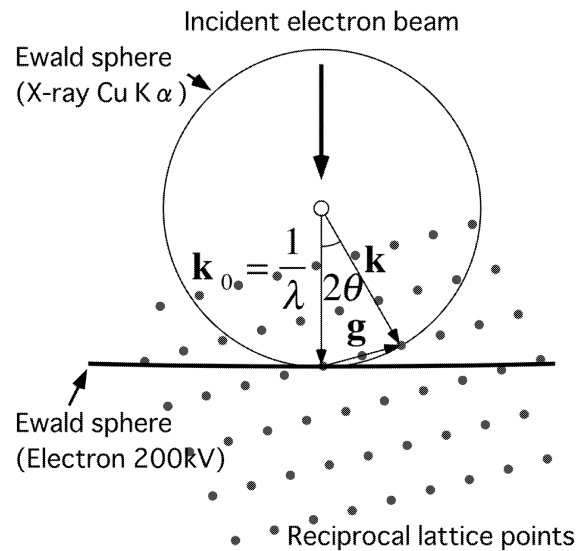


Fig.5 The Ewald sphere and reciprocal points.

(i) 制限視野回折 制限視野絞りで選択した任意の領域から得られる回折のことで、最も一般的な電子回折パターンである。電子回折パターンを解析する (Fig.6) にあたって、重要な関係式を次に示す。

$$R \cdot d = L \cdot \lambda$$

R: フィルム上での透過スポットから回折スポット (リング) までの距離, d: 面間隔, L: 観察カメラ長, λ : 電子線の波長

これらの計算から、電子回折パターンの反射の指数 hkl を推定することが出来る。回折パターン中の回折スポット (リング) の指数は、透過スポットに近い二つのスポットの指数を決めれば残りはすべてその足し合わせで決まる。透過スポットからある回折スポット (リング) までの距離を測り、上記の式から、その回折スポット (リング) の面間隔、反射指数が算出出来る。反射指数が明らかになれば、電子線の入射方位も決定出来る。

(ii) ナノビーム回折 電子線をナノオーダーサイズまで絞り、析出物や粒界偏析相などの非常に微小な (ナノメータ

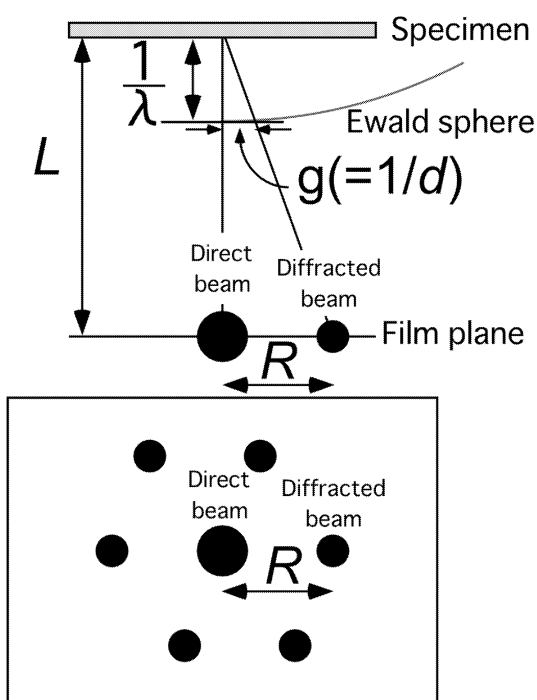


Fig.6 Observation and analysis of an electron diffraction pattern.

一・オーダー) 構造体からの回折パターンを得ることが出来る。

(iii) 収束電子回折 電子線を試料上にしぼって観察出来るディスク状の回折パターンで、そのディスクの中に結晶の対称性に対応して、特有な回折強度の分布がみられる。この回折強度分布から、電子線入射から見た結晶の回折対称性を知ることが出来る。

3.2.3 分光

試料に入射した電子線は、試料を構成している原子と相互作用し、弾性散乱電子・非弾性散乱電子、特性 X 線等を放出する。これらを分析・解析することによって、電子線の当たった領域の元素組成や電子結合状態に関する情報が得られる。広く用いられている手法として、エネルギー分散型 X 線分光 (EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 法および電子エネルギー損失分光 (EELS: Electron Energy-Loss Spectroscopy) 法がある。

(i) EDS 法 電子線の当たっている領域から出てくる特性 X 線のエネルギーを測定し、構成元素の同定や組成分析を行う方法である。

(ii) EELS 法 電子線が試料を通過する際に、入射電子の一部は、非弾性散乱されてエネルギーを失う。このエネルギーを失いながら透過する電子のエネルギー分布を測定することによって、元素を同定したり、元素組成や電子状態を知ることが出来る。

EDS 法と EELS 法からは、一見類似の化学情報が得られるように思われるかもしれないが、実際にはスペクトルのバックグラウンドの大きさやエネルギー分解能の違い (EDS ~150 eV, EELS ~1 eV) によって、得られる情報も大きく異なってくる。一般的には、EDS 法は重元素の、EELS 法は軽元素の

分析向けと言われている。また、点分析だけではなく、二次元的な元素マッピングにも応用されている。

4. 観察・解析例

ここでは、実際の TEM 観察の一例として、“酸化亜鉛 (ZnO) ナノチェーンの TEM 観察” [1] について、紹介する。

最近、“有機-無機変換プロセス”で合成された ZnO ファイバー結晶が、可視光領域において光触媒性能を示すこと [2] が明らかになった。ZnO は、様々な形態のナノ構造体を示すことが知られている。ZnO ファイバー結晶の構造的特徴を明らかにすべく、TEM 観察を行った。

Fig.7 は、有機-無機変換プロセスによって合成された ZnO ファイバー結晶の (a) 光学顕微鏡写真と (b, c) SEM 像である。

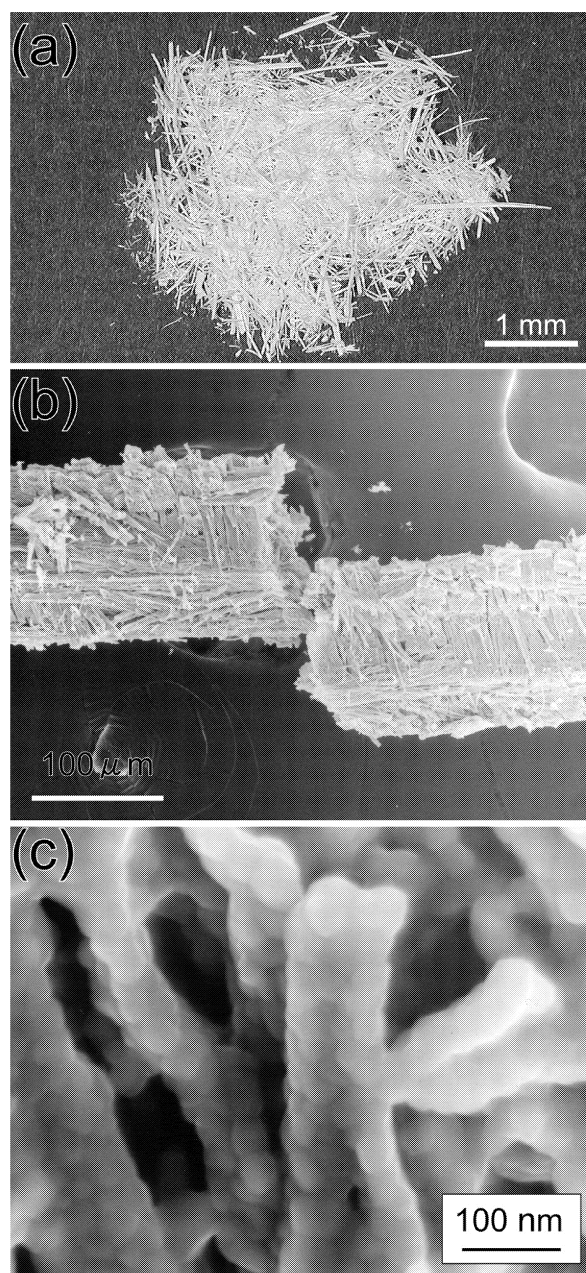


Fig.7 The appearance of the final product after heat treatment at 800 °C, (a) OM and (b, c) SEM images.

これらは、X線回折パターンから、ZnO単相でかつ非常に高い結晶性をもつことが確認されている。肉眼および光学顕微鏡観察では、ファイバー状の単結晶と考えられていたものが、SEM観察から実はマイクロロッド ZnO 構造体から形成され、

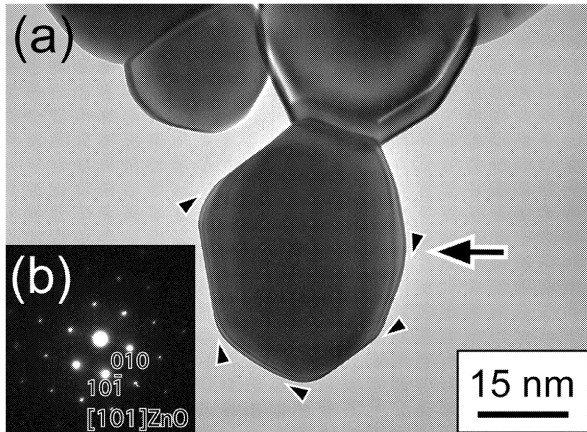


Fig.8 (a): A bright field TEM image of the ZnO and (b): electron diffraction pattern, which was taken with the incident beam parallel to [101] ZnO.

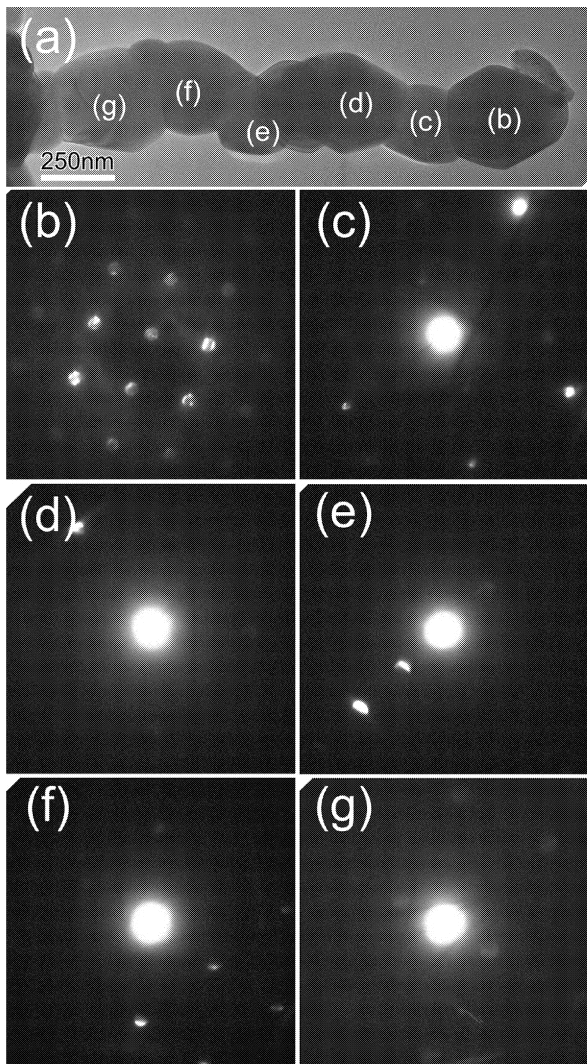


Fig.9 (a): A ZnO nano-chain and (b)-(g): nano beam diffraction patterns of each ZnO nanocrystal.

それはナノチェーン ZnO 構造体で構成されていることが明らかになった。

Fig.8 は、ファイバー状 ZnO の TEM 像である。この TEM 試料は、ZnO ファイバー結晶をエタノール中に入れ、超音波分散した後、カーボン蒸着したマイクログリッドにスポイトで滴下して作製した。Fig.8 (b) に示す電子回折パターンは、Fig.8 (a) の矢印で示す中央の一つの粒のみを制限視野しぼりに入れて取得した。この回折パターンにより、この単粒子が ZnO 単結晶であることを確認した。ZnO ナノ単結晶は、五つの三角形が示すようにファセットを有し、欠陥のない結晶性に優れた洗浄面をもつ。

この結果、ZnO ファイバー結晶が、ZnO ナノ単結晶を最小構造単位とした一種の「自己組織化」された構造体であることを明らかになった。

ナノチェーン ZnO 構造体における単結晶同士の方角関係を、ナノビーム回折で観察した結果が Fig.9 である。単結晶 (b) を使って、晶帯軸入射に合わせた後は、TEM 試料を傾斜させることなく、残りの (c)~(g) の単結晶の回折パターンを観察した。その結果、ZnO ナノ単結晶同士は特定な方角関係を持たずにつながっていることが分かった。

ZnO ナノ単結晶の格子像を Fig.10 に示す。この領域でみ限り明瞭な欠陥構造は観察されていない、結晶性のよい ZnO であることが分かる。また、ZnO ナノ単結晶間には第二相も観察されていない。



Fig.10 A lattice image of a part of the ZnO nano-chain.

Fig.11 に、ZnO ナノ単結晶から取得した EELS スペクトルを示す。ZnO ファイバー結晶の可視光応答光触媒性能の動作

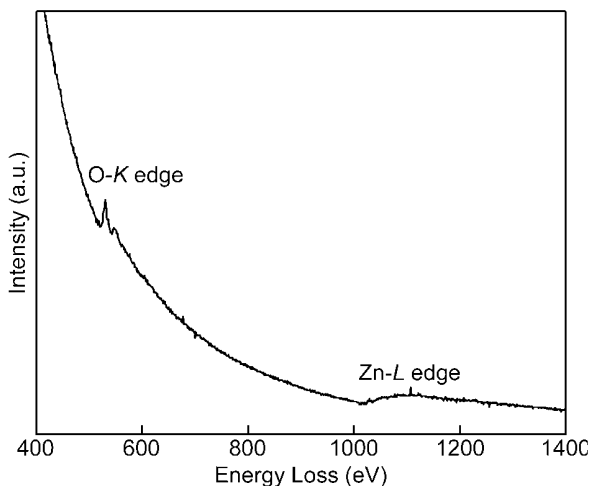


Fig.11 EELS spectrum of the ZnO nanocrystal.

原理は未だ明らかにされていないが、EELS 分析により得られる「電子構造」の情報から、起源説明が期待される。

以上の TEM 観察で、Fig.2 で説明したように同一のナノオーダー領域から、「像・回折・分光」の情報を得ることが出来た。

4. 最後に

今回の講座「透過型電子顕微鏡観察への第一歩」は、TEM 観察にまつわる一部である。TEM は非常に一般的になっている実験手法にも関わらず、まだまだいろいろな可能性をもった手法である。結晶合成の研究者の方々からの、「こんな試料が観たい」、「こんな現象が観えないだろうか？」というリクエストは、必ず電顕屋をエキサイトさせてくれるだろうし、新しい試料作製法、観察法、装置開発の発展に寄与してくれるだろう。

TEM は考えられている程難しくなく、基本的な注意事項を守れば、簡単に壊れたりすることもない。これまで、自分

で合成した結晶を、TEM 観察したかったけれど、「敷居が高い」と感じて躊躇されておられた会員方の、最初の一步を踏み出すきっかけになれば幸いである。合成された結晶を、TEM 観察してみても、如何だろうか。TEM が、皆さんの結晶に新しい光を当ててくれるであろう。

謝辞

ZnO ファイバー結晶の電子顕微鏡観察において、仙台電波高専 羽賀浩一教授および東北大金研 宍戸統悦准教授には、試料を提供して頂き非常に有意義なディスカッションをして頂いた。記して謝意を表す。

参考図書

さらに詳しく知りたい方のために、参考図書を挙げる。

- 1) 堀内繁雄, 「高分解能電子顕微鏡法」, 共立出版, **1982**.
- 2) 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**.
- 3) 坂公恭, 「結晶電子顕微鏡学」, 内田老鶴圃, **1997**.
- 4) 田中道義, 寺内正巳, 津田健治, 「やさしい電子回折と初等結晶学」, 共立出版, **1997**.
- 5) 進藤大輔, 及川哲夫, 「材料評価のための分析電子顕微鏡法」, 共立出版, **1999**.
- 6) 日本表面学会編, 「透過型電子顕微鏡」, 丸善, **1999**.
- 7) 今野豊彦, 「物質からの回折と結像」, 共立出版, **2003**.
- 8) 奥健夫, 「これならわかる電子顕微鏡」, 化学同人, **2004**.
- 9) L. Reimer, “Transmission Electron Microscopy”, Springer-Verlag, **1993**.
- 10) D. B. Williams, C. B. Carter, “Transmission Electron Microscopy”, Plenum Pub. Corp., **1996**.

References

- 1) K. Yubuta, T. Sato, A. Nomura, K. Haga, T. Shishido, *J. Alloys Compd.*, **2007**, 436, 396.
- 2) T. Shishido, K. Yubuta, T. Sato, A. Nomura, J. Ye, K. Haga, *J. Alloys Compd.*, **2007**, 439, 277.