鉱物の高分解能電子顕微鏡像のシミュレーション

Image simulation for high-resolution transmission electron microscopy of minerals

小暮 敏博 (Toshihiro KOGURE)*

Practical methods of image simulations for high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) of minerals are described by using a commercial software product. The parameters used for the simulation are discussed to obtain the correspondence between calculated and observed HRTEM images. The simulations of mica, apatite and mica surfaces are presented with the comparison of their HRTEM images.

Keywords: TEM, High-resolution image, Simulation, Multi-slice method

I. はじめに

1980年代の後半より400 kV、さらに200 kVの加速電圧でも0.2 nm以下の点分解能を持つ透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: 以下TEMと略記) が市販化され、そして同じ鏡筒に装着されたX線検出器や電子線エネルギー損失分光器によって局所的な組成分析や状態分析が可能となることにより、TEMは今日物質科学の研究や材料開発において不可欠な解析手段となっている。この0.2 nmという値は、ケイ酸塩鉱物中のひとつの (正確には電子線の方向に1列に並んだ) SiO_4 四面体を識別できるほどの高分解能であり、鉱物中の原子配列を十分議論できるレベルにある。もちろん単位胞中の原子座標の決定などにはX線等を用いた回折的な手法の方がはるかに優れているが、結晶欠陥や表面・界面など局所的な原子構造の決定には実空間で一つひとつの原子 (列) を観察できる高分解能電子顕微鏡法 (High-Resolution Transmission Electron Microscopy: HRTEM) が最も有効な研究手段と考えられる。

ところで昔日に比べてはるかに使いやすくなった今日のTEMにおいても、鏡筒内にセットした試料に電子線を当てれば即座に蛍光板あるいはテレビカメラ上に観察したい鉱物の原子配列が見られるという訳ではない。十分に薄い領域の選択、完全な方位合わせ、光軸の調整、非点収差の補正などが確実に行われるとともに、例えば電子線に弱い試料では観察者の手際のよいオペレーションが要求される。そしてこれらの作業によってフィルムあるいはその他の媒体に記録されたHRTEM像は、試料中の原子配列の情

報を含んでいることは確かであるが、その解釈にも十分な注意を要することが多い。そのひとつはX線に比べ電子線が物質との相互作用がはるかに強いということに起因したいわゆる動力学的効果の影響であり、もうひとつは試料を透過した電子波に結像系で導入される収差の影響を調べなくてはならないことである (矛盾するような表現であるがこのレンズの収差は一般的なHRTEM像のコントラスト形成には不可欠である)。研究者はHRTEM像へのこれらの影響を考慮した上で結果に対する考察を進める必要があり、このような状況の中でHRTEM像のシミュレーションは得られた像の解釈のために非常に有効な手段である。本解説ではこのようなHRTEM像のシミュレーションの実際について筆者の経験をもとに説明したい。

II. シミュレーションの原理

上で述べたように荷電をもつ電子線と物質の相互作用は非常に大きい。観察領域での試料の厚さが十分に薄く、動力学効果がほとんど無視できる場合を弱位相物体 (Weak Phase Object: WPO) 近似と呼ぶ。この場合、観察条件の最適化 (Scherzer Focus付近での像記録、後述) によりHRTEM像には結晶内のポテンシャルの高いところ (すなわち原子番号の大きな原子の位置) が暗いコントラストとして現れることが簡単な結像理論で証明される (詳しくは専門書 (Spence, 1981; 堀内, 1988) を参照されたい)。しかしながらこのようなコントラストが実現できる試料厚さはその結晶構造にも依存するが、概して10 nm程度以下、ときには1~2 nm程度に過ぎない。観察試料においてこのWPO近似が成り立つ厚さがどの程度かを知ると

(平成12年9月25日受付、平成13年1月24日受理)

* 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻、〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1

* Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, the University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan

E-mail: kogure@eps.s.u-tokyo.ac.jp

め、そして WPO 近似が成り立たないときにはどのようなコントラストとなるかを調べるためにも動力学的な計算をする必要がある。現在この目的のための計算方法としては Multi-Slice 法 (あるいはその開発者の名前をとって Cowley-Moodie 法 (Cowley and Moodie, 1957)) と呼ばれるものを用いるのが一般的となっている。計算速度や記憶容量の向上によりパソコン上で動くソフトウェアが市販され、最近の発表論文の多くもそれらを用いていることが多い。Multi-Slice 法は一種の近似法であるが、パラメータに適当な値を用いればより厳密な解法と同じ結果を与えることがわかっている。その原理は多くの解説 (石塚, 1987) や本 (堀内, 1988) に紹介されているので、詳しいことはそれらを参照してほしい。実際のシミュレーションプログラムでは、この計算法により試料を通過した後の電子の回折波の動力学的な強度と位相が計算され、さらに対物レンズによるこれらの回折波の結像過程が計算される。この結像過程は主に対物レンズで決定されるコントラスト伝達関数 (Contrast Transfer Function: CTF) によって位相の変化を受けた回折波をフーリエ変換するものであり、計算された像のコントラストがパソコンのコンピューターグラフィックスによって表現される。Multi-Slice 法の計算に用いられる試料厚さと、CTF の計算に用いられるフォーカスのずれ (デフォーカス量) は実際の観察において不明確な値であるので、像コントラストの計算は、試料厚さとデフォーカス量を変えたマトリックスとして出力することがよく行われる。HRTEM 観察を行う者は、自分が見る鉱物試料についてこのようなマトリックスを計算してから、観察に望むことが推奨される。特に初心者にはこのことは重要で、計算されたコントラストを観察像で再現するために、どれほど正確な方位合わせや非点補正などが必要かを実感することが HRTEM 観察の上達の近道でもある。

III. 計算の実際

ここでは筆者らの研究室で使用されている R. Kilaas 博士によって開発された MacTempas (Total Resolution, 日本代理店: (株) ソリューションシステムズ) というプログラム (Kilaas, 1991) を例にして、使用の実際を述べる。まず計算に必要なパラメータとして以下の値が必要となる。

1) 試料 (結晶) に関する入力パラメータ

格子定数, 空間群, 原子座標, 結晶方位 (晶帯軸), 試料厚さ

2) 透過電子顕微鏡に関する入力パラメータ

加速電圧, 対物レンズの球面収差係数 (C_s), 色収差係数 (C_c) と放出電子のエネルギー幅や対物レンズ電流・高圧電源の電圧変動で決まるデフォーカスの変動量 (Δ , 後述), 対物絞りの半径, 入射ビームの照射角, デフォーカス量

3) Multi-Slice 法の計算に関する入力パラメータ

計算に含める回折波の最大波数, 入射電子方向の周期を分割 (slice) する数

これ以外にも入射電子の晶帯軸からのずれや対物絞りの

の光軸からのずれなどが入力できるが、特別な目的以外は一般に無視 (ゼロを入力) する。

1) の項目に関してはほとんど説明する必要もないが、TEM の分解能から考えて、それほど正確な数値は必要ない。温度因子などもすべてゼロを入力しても一般的に差は現れない。

2) の項目の中で、球面収差係数, 色収差係数, 高圧電源の電圧や対物レンズ電流の変動量などがわからなければメーカーに問い合わせれば良い。これよりデフォーカスの変動量 (Δ) は以下の式で計算される。

$$\Delta^2 = C_c^2 \left[\left(\frac{2\Delta I}{I} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V} \right) + \left(\frac{\Delta E}{E} \right)^2 \right]$$

(C_c : 色収差係数, $\Delta I/I$: 対物レンズ電流の変動率, $\Delta V/V$: 印加電圧の変動率, ΔE : 電子銃によるエネルギー幅, E : 加速電圧 V による電子のエネルギー)

ここで放出電子のエネルギー幅は, LaB_6 熱電子銃ではだいたい 1.5~2 eV 程度の値であり、最近の TEM の電圧, 電流変動 (10^{-6} 程度) を考慮すると, LaB_6 を用いた 200 kV の電顕では焦点ボケ量はほぼこの熱電子放出のエネルギー幅で決定される。一方電界放射型の電子銃 (エネルギー幅は ~0.6 eV 程度) を装着した電顕や 1 MV 以上の超高圧電顕では、高圧電源やレンズ電流の変動の寄与が相対的に大きくなる。観察時における対物絞りの半径は実際の大きさではなく、逆空間上の回折パターンを制限する半径 ($\text{\AA}^{-1}$ 単位で入力) を入力する。入射ビームの照射角は観察と同じコンデンサーレンズの条件で回折パターンを撮り、その回折スポットの半径を見ればおよそその値はわかる。 LaB_6 熱電子銃を用いた場合 30 万~50 万倍の HRTEM 像を 1~2 秒程度の露光時間でフィルムに記録できるような明るさを得るには 0.5~1 mrad 程度と思われる。細かい議論が必要ないときはこの値を使って先に進もう。1) の項目の試料厚さと 2) の項目のデフォーカス量は先に述べたように観察時に不明瞭な値であるから、多くの Multi-Slice のプログラムでは初期値と終値、そして増加量を入力し、いくつかの結果を同時に計算できるようになっている。HRTEM の実際から考えて、まずは試料厚さを例えば 2.5 nm~20 nm, デフォーカス量は目的とする値 (例えば Scherzer Focus = $-1.4C_s^{1/2}\lambda^{1/2}$, ここで C_s は対物レンズの球面収差係数で λ は電子線の波長) を中心に 50~100 nm 程度の幅で計算する。最後に 3) の項目において、計算に含める回折波の最大波数は対物絞りの半径の 2~3 倍 (これも $\text{\AA}^{-1}$ 単位), また分割数については MacTempas では自動的に計算されるデフォルト値が出てくるが、ひとつのスライスの厚さが 1~3 $\text{\AA}$ 程度以下にすればほぼ問題ない。もちろん最大波数, 分割数とも近似と計算時間の兼ね合いであるから、計算速度そしてシミュレーションの精度をどれほど求めるかによってこれらの値は変わってくるものだろう。以上のパラメータを設定し、計算を実行する。通常の鉱物の計算では最近のパソコンなら数分もかからず結果

が得られる。

IV. 計算の実例

ここでは筆者等が行っている研究の中からシミュレーションやその観察との比較の実例を紹介する。使用している電子顕微鏡は、日本電子の JEM-2010 で加速電圧 200 kV (波長 0.00251 nm), 球面収差係数 (C_s) 0.5 mm, 対物絞り半径 $0.7 \text{ \AA}^{-1}$, デフォーカスの変動量 10 nm などのパラメータが使われている。Figure 1 は黒雲母 (biotite, $\text{K}(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, $2M_1$ 型) を $[100]$ 方向から観察したときの計算像を、試料厚さとデフォーカス量をパラメータとしたマトリックスで示している。前にも述べたように

HRTEM 観察を始める前には観察する鉱物についてこのようなマトリックスを計算し、観察時には手元に置いておくことが望ましい。MacTempas には計算像と原子配列を重ね合わせて表示する機能があるので、像のコントラストと原子位置との対応も容易に理解できる。これにより Scherzer Focus 付近 (-40 nm) から正の方向へ 10 nm 程度の幅のデフォーカス量と試料厚さが 5 nm 以下の条件では、 SiO_4 四面体のペアがはっきりした暗い点として現れ、また八面体層が連続的な黒い線となり、さらに層間のカリウム位置に弱いながらも暗いコントラストが出現する (Fig. 2)。このように結晶内の静電ポテンシャルの投影と像のコントラストが明瞭に対応した HRTEM 像を結晶構造像

Fig. 1. Simulated images of $2M_1$ biotite viewed along $[100]$, as functions of defocus value and specimen thickness.

(crystal structure image) あるいは単に構造像とも呼ぶが、ある程度の試料厚さがある場合はこのような構造像は Scherzer Focus より正焦点側にずれる (堀内, 1988)。ここで入力パラメータを変更し、カリウムを取り除くかその占有率 (occupancy) をゼロにすれば層間の暗いコントラストは消滅し、これがカリウムのポテンシャルに対応していることがわかり、例えば雲母中のバーミキュライト (vermiculite) 層 (カリウムが欠損した層間) の存在をこのような層間のコントラストより判別できる (Kogure and Murakami, 1996)。また $[010]$ 方向からの観察において薄い試料領域では、層間のカリウムのコントラストはほとんど現れない (Fig. 2b)。これは同じ元素でも電子線方向の原子列が密でないためにその投影ポテンシャルが小さいためである。話を Figure 1 の結果に戻すと、Scherzer Focus において 5 nm 以上の試料厚さでは SiO_4 四面体ペアの暗い点の中心が明るくなっていく。このようなコントラストの反転は、例えば Figure 3 のようなくさび状の厚さをもつ試料で容易に観察でき、Figure 1 の計算結果と対応している。これは試料の厚さの増大に伴って、投影ポテンシャルの大きい Si 近傍を通過する電子波の位相が進み、先に述べた弱位相物体近似が成立しなくなるため (動力学効果) と解釈できる。また Figure 1 を見ると試料厚さが十分小さい場合でもデフォーカス量がゼロ付近ではやはり SiO_4 四面体ペアのコントラストの反転が起きている。こちらは先に述べ

た CTF により回折波に付加される位相が Scherzer focus のときに比べ反転したためであり、結像過程における artifact と言うこともできる。

次の例として燐灰石 (apatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) を c 軸方向から観察した場合の像コントラストの計算結果を Figure 4 に示す。この場合は Scherzer Focus あるいはそれよりアンダーなフォーカスとかなり広い試料厚さの領域において、Ca(1) (Fig. 5 参照) に相当する位置が非常に明るいコントラストとなって現れている。この Ca(1) の位置は本来ポテンシャルが高いのであるから、WPO 近似では暗いコントラストとなるはずであるが、Scherzer Focus 付近において 3.0 nm と試料が十分に薄い位置でもすでにコントラストは反転し始めている。apatite の構造を見ると、この Ca(1) は c 軸方向に 0.35 nm の間隔で非常に密に並んでいる。このためこの位置の c 軸方向の投影ポテンシャルはかなり大きく、電顕試料で通常考えられる試料厚さでは WPO 近似が成立しない。Figure 6 に実際の観察結果を示す。この試料は apatite の電子線損傷により、いろいろな結晶厚さの部分ができていますが、十分に薄い領域からかなり厚いところまで 6 回対称に並んだ明るい Ca(1) のコントラストが写っており、Figure 4 の結果と対応している (シミュレーションとの比較から撮影時のデフォーカス量は -60 nm 程度と考えられる)。この Ca(1) の明るいコントラストは HRTEM 像と apatite の構造の対応を取るときに非常に有

Fig. 2. The correspondence between crystal structures (top), simulated images (center), and observed images (bottom) of biotite, (a) viewed along $[100]$ and (b) along $[010]$. The parameters for the simulation are; defocus = -42 nm (Scherzer focus) and specimen thickness = 2.5 nm.

用である。

最後の例として結晶中の欠陥等の非周期構造が形成するコントラストのシミュレーションについて述べる。Multi-Slice 法は原理的に周期構造を持つ構造（つまり結晶）のシミュレーションしかできないため、結晶欠陥などのコントラストを計算するためにはその欠陥構造を含んだ仮想の単位格子を考える（堀内，1988）。この場合一般に格子内の対称は期待できないから、空間群を例えば P1 に落とし、格子内の全原子座標を入力しなくてはならない。またこの仮想単位格子の大きさは、周期性のため“近接してしまう”欠陥同志の影響が無視できる程度に大きなものにしなくてはならない。どの程度にすれば良いかはシミュレーションをする試料厚さにも依存するため一概には言えないで、例えば 2 つの大きさの仮想単位格子を作成しその結果に差が出なければ問題無いはずである。入力すべき原子座標は膨大になり、プログラム上で直接入力しては大変なので利用者は他のプログラムを使ってデータファイル中の独立原子座標を作成することが望ましい。例えば筆者は自作のプログラムや Excel などを利用して独立原子座標を作成し、MacTempas のデータファイルに挿入している。またこのための専用のソフトウェア（例えば Crystal-Kit, 販売元は MacTempas と同じ）も市販されている。Figure 7 は biotite の劈開表面の計算結果である。このような欠陥構造を HRTEM で調べる場合、観察時の不確実なパラメータである試料厚さとデフォーカス量は、同じフィルム

上に写る正常な結晶構造の部分（本例では結晶内部）のコントラストから推定できる。そのため Figure 7 では試料厚さは 2.5 nm、デフォーカス量は -32 nm としている。そして劈開表面に存在するカリウム (K) イオンの占有率をパラメータにして、そのコントラストを計算した。まず単位格子は通常の c 軸 (1.02 nm) の 3 倍、つまり通常の 1M 型 mica の 3 個分を単位格子とし、その全 120 個の原子座標を

Fig. 3. HRTEM image of biotite recorded along $[100]$, $[110]$ or $[\bar{1}\bar{1}0]$. The specimen thickness increases steeply from the top to the bottom.

Fig. 4. Simulated images of apatite viewed along $[001]$, as functions of defocus value and specimen thickness.

Fig. 5. The correspondence between crystal structures (right) and simulated images (left) of apatite. The parameters for the simulation are; defocus = -40 nm and specimen thickness = 6.0 nm.

Fig. 6. HRTEM image of apatite recorded along [001]. The variation of the contrast in the image is due to the difference of the crystal thickness formed by beam damage.

作成する。次にひとつの 2:1 層内の原子の占有率を零にし、最後にその 2:1 層に隣接する 2 個の K イオンの占有率を変化させて計算を行った。この結果を見るとまず表面に K イオンがまったく存在しない場合、表面の四面体シートに対応する暗い点が、結晶内のものより大きくなってい

ることがわかる。この現象は最表面の K イオンの占有率を上げていくと見られなくなり、一方表面には K イオンに対応した暗いコントラストとその間の白いコントラストが現れる。Figure 8 は biotite の結晶端に形成された微小な劈開の HRTEM 像である (Kogure, 1997)。両側の結晶内部のコ

ントラストより、試料厚さや結晶方位は劈開の左右で同じであると考えられる。そして劈開近傍のコントラストをよく見ると、劈開の左側では白いコントラストは観察されず、最表面の四面体シートに暗点は明らかに結晶内部のものより大きい。一方劈開の右側ではこのようなことは見られず、そして最表面には白いコントラストが観察されている。K イオンに対応した暗い点があまりはっきりと見られないことが若干シミュレーション結果と合わないが、この結果よりこの劈開において K イオンは右側の結晶表面にのみ存在する可能性が考えられる。

V. おわりに

最後にこのようなシミュレーションの目的についても一度考えてみたい。現時点で HRTEM のシミュレーションの目的は 2 つに分かれると思われる。ひとつは使用する電顕及び試料において、その鉱物の構造がどのように観察されるかということ（できれば実際の観察前に）認識することである。これより HRTEM 観察でどのような結果が期待できるかがわかり、観察の目的、目標が明確となる。また観察中に HRTEM 像がきちんと方位の合ったものなのか、非点補正は十分かなどを判断することもできる。そしてシミュレーション通りの像が見える条件で観察や撮影を行えばいい。例えば雲母の長周期多型 (long-period polytype) 構造を HRTEM により決めたいという場合、可能な polytype (層数が増加すればそれはかなりの数になるはずである) すべてについて像のシミュレーションをする必要はない。Figure 2 のようにシミュレーションで単位層がどのように観察されるかがわかっていれば、観察像より積層構造は *ab initio* に決定できる (Kogure and Nespolo, 1999)。このようなシミュレーションはある意味で補助的な使い方と言えるであろう。次に考えられるのが、未知の構造に関して何らかのモデルを考え、それがどのように見えるかを計算して観察結果と比べると言った作業である。例えば面欠陥の構造を決めるような場合、我々は何らかの原子配列をまず仮定し、それがシミュレーションによりどのように見えるかを調べ、撮影された像と比較する。しかしこれは実際非常に難しい作業である。なぜなら実際の像観察では未知なパラメータ（試料厚さ、デフォーカス、方位の不完全性など）があまりに多いためである。これらのパラメータを適当に仮定してシミュレーションを行い、観察されたコントラストをある程度再現しても、シミュレーションに用いられたモデルの妥当性が証明されたかは疑わしいことが多い（もちろん欠陥以外の正常な構造の部分でのコントラストよりこれら未知のパラメータを決めることはできる。またいくつかのフォーカス条件での像で比較することにより結果の信頼性を上げることも可能である）。そして仮定したモデルの合否は、最期は人間の視覚的な判断に委ねられることもしばしばある。そこで研究者がいかに客観的な判断ができるかは、その人の経験とそして何よりも真実に対する謙虚さに依存するであろう。シミュレーション

Fig. 7. Simulated images for biotite surface viewed along [100], with various surface potassium occupancies (right). The defocus value is -32 nm and the crystal thickness is 5 nm for the simulation (see Kogure (1997)).

と観察結果の対応についての手前勝手な解釈はくれぐれも慎むべきである。

本解説の内容について独立行政法人物質・材料研究機構の松井良夫博士にいろいろご意見を頂いた。ここに感謝いたします。また本解説を書く機会を与えて頂いた新潟大学赤井純治先生、日頃研究室の電顕施設関係でいろいろお世話になっている村上 隆教授、立川 統技官に感謝いたします。

引用文献

- Cowley, J.M. and Moodie, A.F. (1957): The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach. *Acta Cryst.*, **10**, 609–619.
- 堀内繁雄 (1988): 高分解能電子顕微鏡. pp. 236, 共立出版, 東京.
- 石塚和夫 (1987): 高速電子線の動力学的回折—物理光学的方法—. 日本結晶学会誌, **29**, 209–224.
- Kilaas, R. (1991): HREM image simulation. In G.W. Bailey

Fig. 8. (a) HRTEM image around a microcleavage formed in biotite and (b) its processed image around the center part of (a) (see Kogure (1997)).

(ed.) Proceeding of 49th EMSA meeting, 528-529, San Francisco Press, San Francisco.

Kogure, T. (1997): On the structure of cleaved surfaces in biotite mica. *Mineral. J.*, **19**, 155-164.

Kogure, T. and Murakami, T. (1996): Direct identification of biotite/vermiculite layers in hydrobiotite using high-reso-

lution TEM. *Mineral. J.*, **18**, 131-137.

Kogure, T. and Nespolo, M. (1999): First finding of a stacking sequence with ($\pm 60^\circ$, 180°) rotation in biotite, *Clays Clay Mineral*, **47**, 784-792.

Spence, J.C.H (1981): Experimental high-resolution electron microscopy. pp. 370, Clarendon Press, Oxford.