これから電子顕微鏡を始める人へ (1)

始めて見る電子顕微鏡

無機材質研究所 松井良夫

Yoshio MATSUI: Introduction to Transmission Electron Microscopy for Beginners

This article is the first introduction to transmission electron microscopy (TEM) for beginners interested in the crystal structure analysis by means of electron diffraction and high-resolution electron microscopy. Brief history of TEM, basic arrangements of TEM instruments, how to obtain selected area electron diffraction patterns, and how to prepare specimen by "crushing method", are described.

1. 序論

これから一年間7回のシリーズで、電子顕微鏡（電顕）の初心者向けの入門講座を連載します。電子顕微鏡には、薄い試料の内部構造を観察する「透過型電顕」（Transmission Electron Microscope: "TEM"）と、比較的厚い試料の表面の凹凸を観察する「走査型電顕」（Scanning Electron Microscope: "SEM"）がありますが、本講座では専ら透過型電顕を対象としています。透過型電顕の応用範囲は極めて広く、扱う材料も生体試料からセラミックスまで、また観察する倍率も、光学顕微鏡より少し高い数千倍程度でミクロン組織を観察するものから、100万倍以上で原子配列を見ようとするものまでさまざまです。また最近の電顕は「見る」ばかりでなく、ナノ領域の元素分布等を「分析する」装置（分析電顕：Analytical Electron Microscope）としても華々しく発展を遂げています。これらをすべて網羅する講座を設けるのは数回では不可能ですので、今回は結晶学会誌の「材料・鉱物系」の読者が最も興味を抱くと思われる、

「結晶中の原子配列を解析する手段としての高分解能電顕法の基礎」

に的を絞ってプログラムを組みました。結晶を扱う以上まず「電子回折」の理解が不可欠ですので、本講座の2・3回でその基本的事項を説明します。第4回で電顕像の最も基本的な観察法（明視野像と暗視野像）を理解して頂いた上で、第5回から7回で高分解能電顕法で原子配列を観察するための基礎理論、実際の観察方法、解析方法（シミュレーション等）を取り上げます。

今回の第1回は全体の導入編として、ほとんど「電子顕微鏡を見たこともない」、あるいは「研究室にあるけれどまったく触れたことがない」という初心者を想定し

て、

- (1) 電子顕微鏡の概要（簡単な歴史と装置の構成）
- (2) 初心者がまず練習しなくてはならない「制限視野電子回折法」の原理
- (3) 練習用試料作製法として最も簡便な、「粉碎法」、について説明したいと思います。

それではさっそく、電子顕微鏡の歴史を、その背景にある物理学の発見との関連で簡単に見て行きましょう。

2. 電子顕微鏡の歴史

2.1 de Broglie による電子の波動性の発見

電子顕微鏡の発展は1930年代始めに遡ります。その背景には、

- (1) 物理学における量子論の発展
  - (2) テレビ技術等の開発における電子光学の発展
- があります。1897年英国のJ. J. Thomson等により電子は質量（正確には静止質量） $m_0 = 9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$ 、電荷（マイナス） $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{coulomb}$ をもつ荷電粒子であることが示されました（したがって今年1997年はその100周年に当たります）。その後の量子論の発展の中で、1924年フランスのde Broglieは電子が波動性を持ち、その波長は有名な公式

$$\lambda = h/p$$

で表せることを示しました。ここでhはPlanck定数、pは電子の運動量です。電子顕微鏡においては数百kVの電圧で加速された電子線を用いますので、加速電圧（E）との関係式

$$\lambda = 12.27/E^{1/2} [1 + 0.978 \times 10^{-6} E]^{-1/2}$$

が有用でしょう (E は volt, λ は Å 単位です)。後半のかぎ括弧の項は相対論補正によるものです。加速電圧が 100, 300 および 1000kV の de Broglie 波長は各々, 0.0370, 0.0197 および 0.0087Å となります。加速電圧が高いほど de Broglie 波長が短くなります。

2.2 顕微鏡の分解能と波長

一方 19 世紀は光学顕微鏡の分解能に関する理論がドイツの E. Abbe 等により確立された時期でありました。詳しくは光学の教科書 (例えば吉原邦夫著「物理光学」, 共立出版, p124-131), を見て頂くしかありませんが, 光学レンズで分解して見える限界値 (分解能) は,

$$d_{\text{res}} = 0.61\lambda / \sin u \quad (u \text{ はレンズの開口数と呼ばれる数値})$$

と波長 (λ) に比例し, 「分解能は原理的に波長 λ のオーダーとなる」ことがすでに知られていました。可視光の波長は数千 Å ですから光学顕微鏡の分解能もそのオーダーが限界です。実際光学顕微鏡の分解能は 2000Å がおよそその限界とされています。ここまで来れば de Broglie の発見が顕微鏡の発展にとっていかに重要であったかがお解かりでしょう。電子の de Broglie 波長は可視光の波長 (数千 Å) に比べて 10 万分の 1 のオーダーですから, 「光の代わりに電子を使えばとてつもなく高い分解能を得られるであろう」ことは明らかでした。

2.3 Ruska による電子顕微鏡の試作

しかし, ここで「顕微鏡にはレンズが必要である」という技術的問題が生じます。例えばドイツの Röntgen が発見した X 線は約 1Å の可視光より短い波長を持ちますが, X 線を屈折させる有効な物質がないためレンズを組むことができません。このため「X 線顕微鏡」はいまだに実用的な装置とはなっておりません。これに対して電子線の場合は電場あるいは磁場により軌道を変えることができますので, 原理的にレンズを組むことが可能です。特に 1930 年代はテレビ技術の発展期でしたから, ドイツ Siemens 社の技術者であった M. Knoll と E. Ruska はさっそく磁界型レンズを有する電子顕微鏡を初めて試作しました (1932 年)。彼等の装置は改良を重ねられ, 今や古典的名機として歴史に残る「Siemens Elmiskop I」として結実し, 1960 年代まで電子顕微鏡の横綱格として君臨しました。残念ながら Siemens 社は 10 年ほど前に電子顕微鏡から撤退し, 現在は Phillips (オランダ), 日立, 日本電子, Leo (旧 Zeiss : ドイツ), トプコン等がそれぞれ特色ある装置を供給しています。電子顕微鏡の分解能は

$$d_{\text{res}} = 0.65 \text{ Cs}^{1/4} \lambda^{3/4}$$

という良く知られた式で表わされます。ここで Cs は対物レンズの球面収差係数です。光学顕微鏡の分解能が基本的に回折収差で決まり, 波長 λ のオーダーであったのに

対して, 電子顕微鏡では対物レンズの球面収差の影響が大きく残るため, 分解能は Cs と λ のやや複雑な関数となり, 「波長オーダーの分解能」は残念ながら得られませんが, それでも 2Å オーダーの「原子レベルの分解能」が実現されます。こうした分解能に関する詳しい取り扱いについては, 本講座の第 5 回で詳しく説明したいと思います。

2.4 Davison, Thomson 等による電子回折の発見

de Broglie の電子の波動性の発見は, 結晶学にとっても重要なものでした。何故ならそれが電子回折 (Electron Diffraction) の発見につながったためです。電子回折は de Broglie の理論の実験的証拠として, 英国の G.P. Thomson & A. Reid が透過法で, 一方米国の C. J. Davisson & L. H. Germer が反射法で, それぞれ初めてのデータを示しました (1927 年)。反射電子回折法はその後, Germer 等により低速電子回折 (LEED) として表面研究の重要な実験装置として発展しましたし, 一方反射高速電子回折 (RHEED) も薄膜成長を原子層制御する上で欠かせない技術になっています。また化学の分野では気体分子の構造解析法としての電子回折法が大きく発展しました。これに対して Ruska 等が開発した初期の電子顕微鏡は, 対物レンズと投射レンズの「2 段結像方式」であり, 電子回折実験には必ずしも便利なものではありませんでしたが, 1948 年に米国の Le Poole 等により, この 2 つの間に「中間レンズ」を挿入 (3 段結像方式) することによる「制限視野電子回折法」(Selected-Area Electron Diffraction) が開発され, 現在ではミクロンオーダーの狭い領域から電子回折を得ることが容易にできるようになっています。この中間レンズの役割については, 後段で説明します。現在電子顕微鏡が多くの結晶試料に応用されているのは, 像分解能が高いためもありますが, 制限視野電子回折像が容易に観察できることも大きな要因です。

電子回折の基礎については次回以降の講座で詳しく説明されますが, ここでは極く初歩的な予備知識として

$$d \sin \alpha = \lambda$$

が回折条件式となることを述べておきます。ここで d は回折に寄与する結晶面間隔, α は入射波と回折波のなす角度 (散乱角) です。X 線回折で良く出てくる Bragg の反射式

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (\theta = \alpha/2)$$

と比較しますと, 電子線では波長 λ が短く α, θ とも極めて小さいことから, 両式とも $d\alpha = 2d\theta = \lambda$ となり近似的に一致します。つまり電子回折でもブラッグの反射式は実際上有効で, また散乱角 (α) は d に反比例, 言い換えれば逆格子の間隔 ($1/d$) に比例することになります。更に電子回折においては, エヴァルト球の半径 ($1/\lambda$) が極

めて長く、ほとんど平面に近いため多くの回折波が同時に生じるのも特徴です。こうした特徴により、電子回折ではさまざまな逆格子断面に対応する電子回折図形を瞬時に蛍光板上で観察し、記録することができます。

3. 電子顕微鏡の構成を理解しよう

いよいよ電子顕微鏡の構成を見てゆくことにしましょう。最近の透過型電子顕微鏡の外観写真の例を図1に示します。中央に丸い筒が立っていますが、一般に「鏡筒」(カラム)と呼ばれています。その左右に操作部がありた

図1 典型的な透過型電子顕微鏡の外観写真 (日立: HF-2000) (Typical transmission electron microscope (Hitachi: HF-2000))

図2 鏡筒部分の構成の模式図 (Schematic diagram of TEM column.)

くさんのスイッチやつまみ類があります。なお写真の装置は分析型電顕ですので、特性X線分析 (EDX) や電子エネルギー損失分光 (EELS) 等の分析装置が付属しています。鏡筒の後方には真空排気系、電気配線、冷却水配管、圧縮空気や窒素ガス配管などがゴチャゴチャしていますが、おいおい覚えて行くことにして、今回は鏡筒の構成を把握しましょう。図2に鏡筒の構成を模式的に示してありますが、上の方から、電子銃部 (電子を発生させる)、収束レンズ部 (電子ビームの明るさや大きさを変える)、試料室部 (試料を保持し、前後左右の移動や傾斜をする)、結像レンズ部 (拡大像や電子回折図形を任意の拡大率でつくる)、観察記録部 (蛍光板上で拡大像や回折図形を観察し、フィルム等へ記録する) 等に分けられます。

3.1 電子銃部

電子銃の構造を詳しく知る必要は当面ないと思いますが、多くの標準的透過電顕ではLaB₆ (通称: ラプロク) が電子源材料として使われています。かなり古い装置では「タングステンヘアピン型」、一方非常に新しい装置では「電界放射 (Field-Emission) 型」といった違う電子銃が使われているかも知れません。図3にヘアピン型 (左) とLaB₆型 (右) で使われるフィラメントの写真例を示します。実際にビームを出す場合には「Filament」つまみをゆっくり、ストッパー位置まで回して通電します。フィラメントからでた電子は「ウェーネルト」と呼ばれる電極で中央へ押し戻されて収束され (クロスオーバー点)、これが次の収束レンズ系への電子源と見なされます (図4参照)。ウェーネルト電極にかける負電圧は一般に「Bias」と呼ばれ、この設定が悪いとクロスオーバー点で充分収束された光源が実現されません。なお電界放射型電子銃 (FEG) は動作原理がかなり異なりますので、スイッチ類の名称や使い方はLaB₆等とは相当異なっ

図3 電子銃用フィラメント (左: ヘアピン型, 右: ホウ化ランタン型) (Filaments used in electron gun. Tungsten hair-pin type (left) and LaB₆ type (right))

図4 電子銃のクロスオーバー点での電子源の形成過程
(Electron source formed at cross-over point of electron gun.)

図5 2段収束レンズ系の模式図 (Schematic diagram of two-stage condenser lens system)

ています。

3.2 収束レンズ系

収束レンズ系は「第1収束レンズ」と「第2収束レンズ」の2つのレンズからなっているのが一般的です。電子銃のクロスオーバー点に作られた電子源は、まず第1収束レンズで更に縮小されます(その大きさをSpot Sizeと呼んでいます)。これを第2収束レンズで使用者が望みのビーム径に広げたり狭めたりします(図5参照)。一

図6 電子顕微鏡の3種類の可動絞り(コンデンサー、対物、制限視野)の外観写真(Three apertures (condenser, objective and selected-area) attached to TEM.)

般に第1収束レンズでスポットサイズを小さくして、これを第2収束レンズで広げると、より平行性のよいビームが得られますが、明るさは低下します。第2収束レンズは倍率を変化させた際の明るさ調整等に頻繁に使用しますから、そのつまみ「Brightness」の位置を確認して下さい。またビームの水平位置を微調整するコイル(「(Brightness) Centering」あるいは「Shift」といった名前になっています)も頻繁に使用されます。一方収束レンズ系の外側には、ビームの外周部を物理的に遮断するための「コンデンサー絞り」が設けられています。(写真(図6)に実例を示してあります)。一般にコンデンサー絞りは始動時の軸調整過程で一度入れてしまえば、あとは時々位置ずれをチェックするだけで、まず抜くことはありません。それどころかうっかり抜くと試料に大量の電子線が当たって壊してしまう可能性がありますので要注意です(上級者になると逆に電子線照射損傷の研究のために、わざとコンデンサー絞りを抜くという荒技も使いますが)。ほとんどの装置ではコンデンサー絞りは第2収束レンズの位置に設けられますが(図5)、電界放射型の装置では収束レンズ系の前にコンデンサー絞りが設けられることもあります(図2参照)。

3.3 試料室部と試料ホルダー

収束レンズ系を通過した電子線はいよいよ試料に入射します。ところで電子顕微鏡では試料は対物レンズのポールピースの中心部分に入ります。したがって、試料の挿入方法もポールピースとの幾何学的関係から、(1)トップエントリー式と(2)サイドエントリー式の2つがあります。略して単に「トップ」、「サイド」ということもあります。図7に各々の模式的な図を、また図8に実際

図7 対物ボールピースに対する (a) トップエントリー式および (b) サイドエントリー式試料ホルダーの位置関係の模式図 (Schematic diagrams of (a) top-entry and (b) side-entry types of specimen holders with respect to the pole-piece.)

のホルダーの写真例を示します。トップエントリー式の場合、試料ホルダーは小さな筒状でその先端はボールピースの上極孔の上から入ります。一方サイドエントリー式ではホルダーは長い棒状でボールピースのギャップ部分から横方向に差し込まれます。トップエントリーホルダーは主に高分解能観察の専用型装置で用いられ、サイドエントリー式はどちらかというと多目的型（各種元素分析装置、加熱冷却装置等が組み込み可能）の装置で用いられます。どちらのタイプのホルダーも、それに装着する試料メッシュの形状は3mmφの円盤状が一般的ですが、一部の古い装置では2.3mmφというものもあります。

電子顕微鏡には当然ながら試料位置を前後左右に動かす「微動機構」がついています。試料微動のための大きなノブが鏡筒の根元付近にあるはずですから確認してください。また結晶試料の構造（原子配列）を観察する場合には、2軸傾斜機構のついた試料ホルダーの使用が不可欠で、その場合傾斜機構を動かすスイッチが（恐らく足元に）設けてあるはずです。結晶試料を電子顕微鏡観察するには、両手で試料位置をコントロールし、両手で試料傾斜をコントロールしなければなりません。この操作に初心者はかなり戸惑うこととなりますが、しかし結晶の研究に使う以上、傾斜機構を自在にコントロールして電子回折図形を合わせることは基本的に重要なテクニッ

図8 (a) トップエントリー式および (b) サイドエントリー式試料ホルダーの例 (Examples of (a) top-entry and (b) side-entry types of specimen holders.)

クですので、ここは時間をかけて練習し慣れて頂くほかありません。実際、電顕を覚えようとしたものの途中で投げってしまった例を何人か見ていますが、そのほとんどは傾斜機構が思うようにコントロールできず、「電顕は自分には向かない」と諦めてしまっています。しかしこの「傾斜のバリアー」さえ越えてしまえば後は比較的スムーズに行きますから頑張りましょう。

3.4 結像レンズ部

結像レンズ系は数段の磁界型レンズからなっています。始めの2段が「対物レンズ」、「中間レンズ」という重要な役割のレンズで、このあとに「投射レンズ」「回折レンズ」等の名前と呼ばれるレンズ系が付随していますが、取り敢えずは対物レンズと中間レンズの役割を理解することが重要です。詳しくは後段で説明しますが、対物レンズでは焦点面に電子回折図形が、また像面に拡大像が形成されることをまず理解することが重要です（図9）。一方中間レンズは「像モード」と「回折モード」を切り替えるためになくてはならないものです。この結像レンズ系には、「対物絞り」と「制限視野絞り」という、重要

図9 対物レンズの役割を示す電子線光路図 (Electron ray-diagram of objective lens.)

な絞り（通過する電子線を一部カットする小さな穴）がっています（図6の写真参照）。対物絞りは、対物レンズの焦点面とほぼ同じ高さ位置にあり、この面上に形成されている回折点の取舍選択、いわば「回折モード上での情報選択」がここで行われます。情報選択の基本型は次の三種類があります、

- a 透過波（電子回折図形の中心点）のみを透過させる：明視野法
  - b 一つの回折点のみを透過させる：暗視野法
  - c 同時に多数の回折点を透過させる：（多波）格子像
- 始めのa, bの2つの観察モードでは非常に小さな口径（10μm程度）の絞りが、一方cの観察モードでは大きなもの（50～100μm）が使われます。制限視野絞りは、対物レンズの像面とほぼ同一位置に入り、絞り内の像に対応する試料領域からの電子回折図形を中間レンズの像面に作るためにあります。こうして2つの絞りの役割を要約すると、

対物絞り：回折モードにて、回折点の取舍選択をする
制限視野絞り：像モードにて、試料上の場所を取舍選択する

ということになります。

3.5 観察記録部

電顕の前に座ると鉛ガラス越しに中を見ることができます。なぜ鉛ガラスかはお分かりでしょうか？ もちろん漏洩X線を防ぐためです。電顕像や電子回折図形は観察部の蛍光板の上での発光像として直接、またはルーペを介して観察されます。フィルムは蛍光板の下方におかれ、蛍光板を垂直に持ち上げると直接感光します。蛍光

板とフィルムはかなり高さ位置が違いますので、互いのピントが一致するか心配になるかも知れませんが、「焦点深度」が大きいので心配はありません。蛍光板上でピントを合わせればフィルム上でも合うようにちゃんと設計されています（ただし倍率は違います）。電子顕微鏡が表示する倍率はフィルムに記録された際のもので、蛍光板上では小さくなっているはずですが、このことは通常はまったく問題にはなりません、一応頭に入れておいたほうが良いでしょう（例えば観察室でファラデーカップで電子線量を測定する場合等には、その場所での倍率が問題になります）。なお最近の電子顕微鏡はTV観察システムやイメージングプレート（IP）等が装備されているものが増えています。TVシステムは更に、

- (1) リアルタイムでの動画をビデオ記録するためのTV-Rateカメラと
- (2) 高精細静止画像を記録するためのSlow-Scan CCDカメラ

に大別されますが、特に前者は高分解能像のピント合わせや、それに先立つ非点収差補正等に極めて有効です。これに対して、Slow-Scan CCDカメラやイメージングプレートは定量的な解析に有効で、第7回にてその概要を説明します。

4. 制限視野電子回折法の仕組みを理解しよう

第2回以降で電子回折についての詳しい説明がなされますので、ここではその準備を兼ねて、制限視野電子回折図形が得られる機構について述べておきます。そのためにはまず、「対物レンズ」と「中間レンズ」の役割を理解する必要があります。

4.1 対物レンズの役割

電子線が結晶試料に当たると、その大部分はそのまま透過しますが、一部は回折されブラッグ条件を満たす方向に曲げられます。これが対物レンズの作用を受ける訳ですが、その状況を図9に模式的に示します。対物レンズの焦点距離をfとすると、有名な凸レンズ公式、

$$1/a + 1/b = 1/f$$

が電子顕微鏡の電子レンズでも成り立っています。良く知られているようにガラスの凸レンズを平行光線が通過すると、焦点距離fのところまで一点に収束します。もしも平行光線が斜めに入ってきたらどうなるのでしょうか？ この場合同じ距離fの面（焦点面）の少しずれた位置に収束するはずですが、したがってもしも一定の角度ずつ入射角度の異なる平行光線が同時に通過したとすると、焦点面には点の列ができます。まったく同じ状況が電子顕微鏡の対物レンズにも成り立ちます。先に述べたように電子線が結晶のある軸に沿って入射し通過しますと、ブラッグの式を満足する方向にのみ回折されますので、各

図10 (a) 像モードおよび (b) 回折モードにおける、電子線光路図 (Electron ray-diagrams for (a) image and (b) diffraction modes of TEM.)

回折波は対物レンズの焦点面で収束し点列となります。すなわち、「対物レンズの焦点面に電子回折図形が形成される」ことになります。一方、試料の各点から異なる方向にでた回折波は距離 b にある像面で再び一点に集まりますので、像ができることになります。倍率 $M = b/a = f/(a-f)$ となりますから、試料とレンズの距離 a が対物レンズの焦点距離 f よりわずかに長い条件で高い倍率が得られます。一般に200KV級の電顕では焦点距離は2mm程度になっています。

4.2 中間レンズの役割

さて前節で述べたように、対物レンズの下側では、焦点面（距離 f ）に電子回折図形、像面（距離 b ）に拡大像が同時に形成されています。これらを観測するためにはどうすれば良いのでしょうか？ 答えは簡単です。対物レンズに続く「中間レンズ」の焦点距離を大きく変えて、回折図形または像が中間レンズの像面で各々結像するようにすればよいのです。中間レンズも凸レンズですから、

$$1/a + 1/b = 1/f$$

の式が成り立ちます。中間レンズの中心からその像面（中間像面）までの距離を b_{int} とします。対物レンズの焦点面および像面と中間レンズの中心との距離を各々 a_d, a_i としましょう。そうしますと中間レンズの焦点距離が

$$1/a_d + 1/b_{int} = 1/f_d$$

$$1/a_i + 1/b_{int} = 1/f_i$$

を満足するような f_d (回折), f_i (像) となるように、中間レンズの励磁を切り替えてやればよいのです。図10にその状況を模式的に示しましたが、このような中間レンズの励磁（焦点距離）の切り替えによって、像モード

図11 制限視野電子回折図形の形成原理を示す模式図 (Electron ray-diagram describing the formation of selected-area diffraction pattern.)

と回折モードの間の切り替えが瞬時にできるわけです。

4.3 制限視野電子回折法

このようにして中間レンズの焦点距離を切り替えることにより、像モードと回折モードを瞬時に切り替えられることが解かりました。それでは試料の微小領域からの電子回折図形を得たい場合はどうすれば良いのでしょうか？ 図11にその原理図を示しました。今試料が結晶構造の異なる（あるいは方位の異なる）AとBの2つの部分からなっているとします。対物レンズの焦点面には、A,Bそれぞれからの回折図形が重なって形成されている

はずです。図にはA, Bからの回折スポットを1つずつのみ、模式的に示しています。対物レンズが形成する拡大像の部分に制限視野絞りを入れて、結晶Bの部分を遮ると、中間レンズの像面には遮られなかった結晶Aに対応する電子回折点のみが到達します。この方法の利点是对物レンズで拡大された像に対して絞りを入れますから、例えば対物レンズの倍率が50倍、制限視野絞りの実際の径が $100\mu\text{m}$ とすると、 $2\mu\text{m}$ 相当の部分からの電子回折図形が得られることになります。

4.4 電子回折法に挑戦してみよう

電子顕微鏡の初歩の段階はまず、この制限視野電子回折法のやり方を徹底して覚えることから始まります。図12にその手順を模式的に示しました。(a)に示したようにいくつかの結晶が隣接していて、矢印の部分から電

子回折図形を得たい場合、その部分に制限視野絞りを重ねね(b)、他の部分を遮断します。次に回折モードに切り替えますと一般的には方位のずれた電子回折図形が得られます。ここで「Diff Focus」つまみを少し回して回折スポットを広げますと、回折図形は少しぼやけますが、中心スポットの中に視野制限された結晶像を見ることができます。つまり、(少しぼけた)電子回折図形と試料の像を同時に観察することができます。このようにすると傾斜角度を変えた際の電子回折図形の変化と試料の動き(逃げ)を回折モードのまま、同時に、追いかけることができます。電子回折図形が中心スポットに対してほぼ対称的になるように傾斜角度を調整し(e)、最後に回折点をスポット状に収束させて写真をとります。傾斜装置は一般に足踏み式で、4つのスイッチ(X(+), X

図12 制限視野回折図形の撮影手順 (Procedures to obtain selected-area electron diffraction pattern)

(-), Y (+), Y (-)) がありますので, まずは各々のスイッチを踏んだ時に, 電子回折図形の強度分布がどのように変化してゆくかを時間をかけて確かめてください。傾斜装置の動きに慣れてきたら, 皆さんの実際のサンプルで色々な方位の電子回折図形を観察・記録する練習を繰り返しましょう。

こうして電子回折図形がきれいな形で得られますと, 次にそれらを解析して「回折図形に含まれる結晶構造情報」を抽出します。すなわち回折点の幾何学的な配列や消滅側を調べて, 単位胞や空間群等の解析を行うわけですが, こうした電子回折データの解析方法については, 本講座の第2, 3回にて詳しく取り上げます。

電子回折図形の解析が充分になされたうえで, 始めて像観察に進むことができます。まず回折モードにて適当な対物絞りを入れて回折点を取捨選択した上で, 像モードに戻し制限視野絞りを抜けば, 望みの型の電顕像(明視野, 暗視野, 多波格子像等)を得ることができるわけです。本講座の第4回以降で, こうした各種電顕観察モードについて詳しく説明いたします。

5. 練習用試料の簡便な作製法と, その応用例

5.1 まず粉砕法を覚えよう

以上で, 電子顕微鏡の構成や制限視野回折法についての極く基礎的事項を述べてきましたが, 電顕観察の練習を行うにはそのためのサンプルを作らなくてはなりません。もしも研究室に試料作製法を教えてくれる人がいなかったら, これから述べる「粉砕法」を, まずは試してみてください。ただしこの方法はメノウ乳鉢等にて「粉砕」

可能な試料, すなわちセラミックスや半導体に有効で, 金属試料等には使えません。粉砕法では「マイクログリッド」を使用します。これは金属メッシュ(普通は銅)の上に, 孔のたくさん開いた有機膜(コロジオンが一般的)を貼り付け, カーボン補強したものです(図13参照)。マイクログリッドは自作することも可能ですが, かなりの熟練を要しますので, ここは市販品を購入することにしてしまおう(応研商事, 日新EM, 日本電子データムといった業者から購入可能です)。マイクログリッドの他に

メノウ乳鉢, 小さな秤量瓶, 有機溶媒(四塩化炭素,

図13 市販のマイクログリッド(応研商事製)(Microgrids (from Oken Co.))

図14 粉砕法による試料作製手順 (Specimen preparation procedures by the "crushing method".)

アセトン等), ピンセット (7 型がオススメ), 濾紙, 小さなスポイト, ガラスプレート, 超音波洗浄装置, 実体顕微鏡, といったところです. 大まかな手順を図 14 に示しますが,

- (1) マイクログリッドを 1 枚, 濾紙の上に置いておく.
- (2) メノウ乳鉢で試料を軽く粉碎する.
- (3) 粉碎した試料を秤量瓶に入れる.
- (4) 有機溶媒を少量注ぐ
- (5) 超音波洗浄装置で秤量瓶中の試料を有機溶媒中で良く分散させる.
- (6) 秤量瓶からスポイト等を使って, 濾紙上のマイクログリッドに 1, 2 滴落とす.
- (7) 自然乾燥の後, ガラスプレートに載せ, 実体顕微鏡等を使って, 試料粉末が載っていることを確認する.

(a)

(b)

図 15 (a) 結晶を分散させたマイクログリッドの極低倍像. (b) 高分解能像撮影に適した結晶の例. 矢印の部分は薄く, カーボン支持膜と重ならないため良い場所と選定されます. ((a) Low magnification image of microgrid with crystals, and (b) typically "good" crystal for HRTEM imaging.)

- (8) 電顕の試料ホルダーに装着する.

これで終了です. 慣れれば 10 分もかからずに電顕観察

(a)

(b)

(c)

図 16 高分解能電顕法の炭酸塩型酸化物超伝導体 ($\text{TlBa}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2(\text{CO}_3)\text{O}_y$; $T_c = 73\text{K}$) への応用例. (a) 電子回折図形, (b) 高分解能電顕像, および (c) 決定された構造モデル (Examples of (a) selected area electron diffraction pattern, (b) corresponding HRTEM image and (c) the structure model of carbonate superconductor $\text{TlBa}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2(\text{CO}_3)\text{O}_y$.)

用試料ができてしまいます。こうして結晶を分散させたマイクログリッドの極低倍像を図15(a)に、また高分解能像撮影に適した結晶の例を図15(b)に示します。結晶の界面を調べたい場合等、粉碎法が使用できない場合には「イオン研磨法」、「電界研磨法」といった手法が使われます。最近はや束イオンビーム法(FIB)といった、最新装置も出現していますが、無機・金属材料系のサンプル(粉碎可能なもの)で、結晶構造を知りたいという目的の場合は、ほとんどこの粉碎法で試料作製が可能です。

5.2 応用例

この粉碎法で作られた試料を使っての実際の応用例を示します。試料は青山学院大学秋光純教授の研究室で発見された、タリウム系炭酸塩超伝導体 $\text{TlBa}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2(\text{CO}_3)\text{O}_y$ ($T_c=73\text{K}$)です。観察目的は炭酸基(CO_3)が結晶構造中にどのように取り込まれて配列しているかを見ることにありました。特に粉末X線のデータが予想した構造と一致せず、これが本質的な構造の問題なのか、あるいは不純物の混在といった2次的要因に因るものかが問題となり、結局電子回折と高分解能電顕法で決着を付けようということになりました。試料は3mm程度の大きさの焼結体でしたので、上に述べた方法でマイクログリッド上にサンプルをのせて、無機材研の超高压電子顕微鏡で観察を行いました。まず色々な方位からの電子回折図形を徹底的に調べました。その結果当初考えられていた構造から予想されるものとはかなり異なっていることが判明しました。図16(a)に典型的なh0l電子回折図形を示します。比較的強い反射は、予想された構造である程度説明が付くのですが、他の超格子反射はまったく予想外のものでした。この構造がどのようなものであるか、高分解能電子顕微鏡像を撮影した結果が図16(b)の写真です。白いコントラストの部分が周期的に並んでいる様子がはっきり分かり、ここが炭酸基による置換がなされた部位であると考えられます。詳しい解析過程は原論文(Y. Matsui *et al.*, *Physica C* **217**, 287-293 (1993))を参照して頂きたいと思いますが、最終的に得られた構造モデルを図16(c)に示します。

6. 今後の予定

本講座の第2回以降の執筆予定者と題名(仮題)は以下の通りです

- 第2回 小山泰正(早稲田大学)
電子回折1(基礎)
- 第3回 山本直紀(東京工業大学)
電子回折2(応用)
- 第4回 竹田精治(大阪大学)
回折コントラスト
- 第5回 田中信夫(名古屋大学)
高分解能電顕法1(基礎理論)
- 第6回 松井良夫(無機材研)
高分解能電顕法2(撮影法)
- 第7回 進藤大輔(東北大学)
高分解能電顕法3(解析法)

本講座がこれから電子顕微鏡を学ぶ皆様のお役に立てることを期待しております。

7. 教科書について:

電子顕微鏡の初歩の教科書として、次の二点を挙げておきます。

- (1) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley & M. J. Whelan, "Electron Microscopy of Thin Crystals", Butterworth (London), 1965.
本書は和訳され、幸田成康監修、諸住正太郎他訳、「透過電子顕微鏡法」、コロナ社(1974年)として出版されましたが、現在は絶版となっています。
- (2) 上田良二編、「電子顕微鏡」、共立出版(1982年)

プロフィール

松井良夫 Yoshio MATSUI
科学技術庁・無機材質研究所、〒305 つくば市並木1-1
National Institute for Research in Inorganic Materials
1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305
TEL. 0298-51-3351 (e.585, 2416, 2283) FAX. 0298-52-7449
e-mail: matsui@nirim.go.jp
最終学歴: 東京大学理学部化学科(1973年)
専門分野: 高分解能電顕法, 無機構造化学, 高温超伝導
現在の研究テーマ: 酸化物超伝導体を始めとする、各種ペロブスカイトの構造解析