透過電子顕微鏡法の最近の動向と グリーンナノテクノロジーへの応用*

友 清 芳 二¹ 松 村 晶²

Recent Trend of Transmission Electron Microscopy and Application to Green Nano-technology

by Yoshitsugu TOMOKIYO^a and Syo MATSUMURA^b

a. Emeritus Professor of Kyushu University

(Corresponding author, E-mail: tomokiyo.yoshitsugu.620@m.kyushu-u.ac.jp)

b. Professor of Kyushu University, Director of the Ultramicroscopy Research Center, Moto-oka
744, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

Transmission electron microscopy has been playing an important role in research and development of nanotechnology which is common and fundamental in various fields of science and technology such as energy, environmental sciences, information and telecommunications, and life sciences and etc. A transmission electron microscope (TEM) provides us with crystallographic information and positional information from a local area of specimen. Furthermore information on local chemical composition and atomic bonding state is obtained provided the TEM is equipped with an X-ray energy dispersive spectrometer (XEDS) and an electron energy loss spectrometer (EELS). The image resolution and special resolution of elemental analysis have been improved to an atomic level together with the development of an analytical TEM that has a field emission gun, an aberration corrector and a function of scanning TEM (STEM). It has been possible to extract high quality and various information on substance and materials, owing to the development of electron detectors and imaging techniques of STEM. Objects of TEM observation have been widely spread after the development of related techniques such as preparation of TEM samples and controlling of specimen environment (heating, cooling, gas pressure, stress application etc.). We introduce recent trend of transmission electron microscopy and demonstrate some applications to green nanotechnology which is closely related to development of renewable energy, energy saving, energy storing, saving of rear resource, removal of harmful substance from air and water and so on.

KEY WORDS: Transmission Electron Microscope, Scanning Transmission Electron Microscope, Analytical Electron Microscope, Characterization of Nano-Structure, Nano-Technology, Green Technology

1. は じ め に

ナノテクノロジーは再生可能エネルギーの開発、省・蓄エネルギー、環境汚染物質削減、資源の有効利用とリサイクルはもとより、バイオ、再生医療など広範・多岐にわたる分野の共通基盤技術であり、科学・技術を先導するとともに分野間の融合によって、革新的な成果が生み出されることが期待されている。そのため、文部科学省は「ナノテク支援事業」を2002年から開始しており、現在は第3期目の「ナノテクノロジープラットフォーム(NTPJ)」と称する支援事業(2012-2021年)が進行中である¹⁾。この事業は①微細構造解析プラットフォーム、②分子・物質合成プラットフォーム、③微細加工プラットフォームの3分野から構成されていて、参加機関の有する最新設備の共用・分野横断型研究支援体制を全国規模で構築し、科学技術革新を先導することがその事業目的である。九州大学超顕微鏡解析研究センターは微細構造解析プラットフォームを構成する全国6ブロック・11機関の1

つとしてこの事業に参画し、電子分光装置つき超高压電子顕微鏡をはじめとする電子顕微鏡7台のほか、各種試料作製装置を開放すると共に技術・研究支援を実施している²⁾。

電子顕微鏡技術の活躍が期待されるナノテクノロジー分野には、再生可能エネルギーの導入、温室効果ガスの低減、大気汚染・水質汚染・土壌汚染などの環境浄化、省資源、省エネルギー、希少資源の有効利用、小規模未利用エネルギーの有効活用(エネルギーハーベスティング)、リサイクルなどがある。これらに関する技術はグリーンテクノロジーと呼ばれている。最近の透過電子顕微鏡の観察対象は微粒子、異相界面、表面などの原子配列、組成、格子変位などの原子分解能レベルの評価が増えている。材料としては次世代太陽光発電材料、高効率燃料電池材料、各種触媒材料、バイオエネルギー用材料、超伝導体、超耐熱材料、高効率光触媒、環境浄化膜、などである。

最近の、いろいろな研究機関・研究者に対するアンケート調査によると、電子顕微鏡は研究・開発に必要なあるいは欲しい研究機器の筆頭にあげられている。電子顕微鏡が最先端重要研究機器の一つとして必要とされる背景には、「百聞は一見にしかず」と言うように、目で見て確かめることができる点がある。さらに、物質・材料の平均構造に関する情報でなく、局所領域の情報を入手できる点にある。最新の収差補正装置付き電子顕微鏡の像分解能は0.05 nmに達するものもある。しかも付加される分析装置であ

*2017年1月11日受付 2017年2月9日受理

1. 九州大学 名誉教授

2. 九州大学 教授 超顕微鏡解析研究センター長

[著者連絡先] FAX: 092-802-3854

E-mail: tomokiyo.yoshitsugu.620@m.kyushu-u.ac.jp

キーワード: 透過電子顕微鏡, 走査透過電子顕微鏡, 分析電子顕微鏡, 微細構造解析, ナノテクノロジー, グリーンテクノロジー

Fig.1 Ray diagram for a simple transmission electron microscope.
Left: Magnification mode, Right: Electron diffraction mode.

る X 線分光装置と電子分光装置の性能も向上しているのも、高精度・高効率の情報取得が可能になっている。これによって原子分解能の像と結晶学的情報に加えて、どこに、何が、どれだけ、どのようにあるかを測ることができる。すなわち、顕微鏡と分光法を兼ね備えていて、物質・材料に関する総合的情報を入手できるという点で分析型電子顕微鏡は他の追随を許さない存在である。

本総説では、透過電子顕微鏡技術の発展の経過と現状および材料研究への応用例を紹介したい。以下、第2節では透過電子顕微鏡の原理を理解していただくために、光学顕微鏡との差異を念頭において透過電子顕微鏡の基本構造を紹介する。さらに、像分解能を支配する加速電圧とレンズ収差について触れる。第3節では、収差補正装置とその補正効果が威力を発揮する走査透過電子顕微鏡法について紹介する。第4節では、分析機能“X線分光法と電子エネルギー分光法を利用する局所分析装置”を装備した分析電子顕微鏡を紹介する。第5節では、電子波の位相情報に着目して試料の磁場や電場の解析ができるホログラフィ電子顕微鏡を紹介する。第6節では、収差補正装置付き走査/透過分析電子顕微鏡を利用した最近のナノマテリアル解析例を紹介する。

2. 透過電子顕微鏡の構造

2・1 基本構造～光学顕微鏡との違い～

顕微鏡の像分解能（識別し得る2点間の最少距離と定義）は結像に用いる波の波長によって決まり、波長より細かい物は原理的に見えない。光学顕微鏡の像分解能は光の波長と同程度の0.4~0.8 μm 程度であり、レンズを何段も重ねて倍率を稼いでも、ぼけた像が拡大されるだけである。病原菌の大きさは1 μm 以上なので光学顕微鏡で見えるが、それより1桁以上小さなウィルスは、光学顕微鏡での観察は困難である。電子顕微鏡は1931年にM. ノールとE.A.F. ルスカ（ベルリン工科大学、ドイツ）によって最初に作られ、1934年には光学顕微鏡の分解能0.5 μm を超えた。1939年には世界最初の商用機が作られ、ウィルスの観察に成功した³⁾。ちなみに、日本の菊池正士博士が電子回折装置で菊池パターンの観察に成功したのは1928年である。

電子顕微鏡の鏡体の基本構造はFig. 1に示すように電子を発生させ、加速する電子銃と、試料に電子を照射するための集束レンズ、物体の第1拡大像を作るための対物レンズ、倍率を変えるための中間レンズ、蛍光板へ像を拡大投影するための投影レンズお

Fig.2 A cross sectional view of magnetic pole piece to show convex lens by Lorentz force.

よび蛍光板（シンチレーター）から構成されている。電子顕微鏡のレンズは円筒形の電磁石であり、電磁レンズと呼ばれている。Fig. 2の断面模式図にあるように、電子にはローレンツ力が働くので、回転対称な磁場は凸レンズ作用を持つ。原理的に凹レンズを作ることはできない。電磁レンズは、光学顕微鏡のガラス製凸レンズと等価であるが、励磁電流の加減によって、焦点距離を連続的に変えることができること、電子は光軸に沿ってらせん運動をしながら集束するので像の回転を伴うことの二点がガラス製レンズとは異なる。Fig. 1の電子銃を可視光源に、投影レンズを接眼レンズに置き換えれば、レンズ構成は基本的に光学顕微鏡とほぼ同じであるが、電子顕微鏡には中間レンズがある点が異なっている。Fig. 1に示すように、この中間レンズの励磁を切り替えることにより、拡大像と電子回折パターンとの切り替えができる。これは、光学顕微鏡にもX線回折装置にもない優れた特徴である。

なお、ここでは顕微鏡の結像媒体である可視光線（電磁波）と電子（荷電粒子）の波長およびレンズの違いのみを指摘したが、光学顕微鏡と比べて電子顕微鏡は以下のような特徴を持っている：①電子と試料は真空雰囲気中に保たなければならない、②電子は肉眼で見えないのでシンチレーターで光学信号に変換するか、フィルムの感光作用を利用しなければならない、③電子加速電源や電磁レンズ用電源が必要、④結像に利用される電子は高速荷電粒子であり、物質との相互作用が大きいため試料が損傷を受けやすい、など。

2・2 像分解を左右するもの～電子の波長とレンズの収差～

電子の波長は、加速電圧の平方根にほぼ逆比例し、200 kVの時の波長は0.0025 nmである。しかし、実際の電子顕微鏡の像分解能は波長より2桁も劣る0.2 nm程度である。その理由は種々あるが、最も影響が大きいのは収差である。収差には球面収差をはじめとするザイデルの5収差⁴⁾の他に、回折収差と色収差がある。電磁レンズの球面収差は孔の中心部と縁とで磁場強度が異なるために生じる焦点ずれである（後述のFig. 3参照）。回折収差は波が障壁の後ろ側へ回り込む現象であり、電子波に限らず波の持つ固有の性質である。色収差は波長の変動によるもので、加速電源の変動が主因である。

電子顕微鏡の誕生以来、さまざまな像分解能向上の試みが積み重ねられてきた。1つは対物レンズの収差を小さくするための設計・製作の工夫であり、もう1つは、加速電圧を上げて波長自体を短くすることである。しかし、両者とも実用的限界があり、電子顕微鏡の像分解能向上は近年足踏み状態であった。波長と収差以外に、像分解能の実効値を左右する要因として次のようなものがある。電子顕微鏡鏡体の機械的振動、試料ホルダーの傾斜機構のガタつき、加速電圧や対物レンズの電源の変動、電子照射に伴う試料の熱ドリフト、さらに観察中の試料表面の汚染などであ

Fig. 3 Origin of spherical aberration of an electro-magnetic lens.

る。後述するように、最近では分析機能を備えた電子顕微鏡に人気があり、像分解能だけでなく、いかに細かい領域の分析ができるか、その空間分解能も重要である。最近の高性能電子顕微鏡設置のための部屋として、床の振動はもとより、騒音、空調機の音と風、外乱磁場、など細かな点まで注意が払われるようになったのはそのためである。

開発初期のころの電子顕微鏡の加速電圧は 100 kV 以下であったが、試料透過能と像分解能を良くするために、次第に高い加速電圧が採用されるようになった。現在良く使用される電子顕微鏡の加速電圧は 100~200 kV の範囲であり、特に透過力と分解能を必要とする場合は 300~400 kV 級の、さらに高透過力と高速電子照射効果を必要とする場合は 1,000~1,300 kV の超高压電子顕微鏡が利用される（世界最高の加速電圧は大阪大学にある 3,000 kV である）。後述するように、球面収差補正装置（Spherical aberration corrector, or Cs corrector）が開発されてから、加速電圧を高くしなくてもそれなりの像分解能が得られるようになった。最近では電子照射に弱い試料、例えばフラーレンやカーボンナノチューブなどの観察のために 100 kV 以下の 80~30 kV を選択できる装置も市販されている。

3. 収差補正走査 / 透過電子顕微鏡

3・1 球面収差補正装置

電磁レンズの球面収差によるフォーカス位置のずれを模式的に示したのが Fig. 3 である。凹レンズができればこれを組み合わせることで球面収差は補正ができそうである。しかし、前述したように原理的に凸レンズしかできないので、球面収差の補正は研究者の長年の夢であった。2000 年代になってから、H.Rose 博士（ハイデルベルグ大学、ドイツ）のグループが Cs Corrector を考案し、実用化にこぎつけた⁵⁾。Fig. 4 (a) に示すように、6 極磁場は紙面に垂直に入ってくる電子を 3 方向に偏向する。彼らのアイデアはこの 6 極磁場を電子線の入射方向に沿って上下 2 段重ね、それぞれにトランスファーダブレットと称する電子軌道を反転させるレンズを組み合わせることであった。この装置は凹レンズではないが、2 段の 6 極子で電子線を 6 方向に広げる作用をもたせ負の球面収差を作ることができる。その結果、Fig. 4 (b) に示すように凸レンズによる正の球面収差を補正することに成功し、今では世界中の多くの電子顕微鏡に採用されるようになっている⁶⁾。

3・2 走査透過電子顕微鏡 STEM

Cs Corrector は走査透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope: STEM) 法において特に威力を発揮する。

Fig. 4 Correction of spherical aberration (Cs) by the hexapole.

(a) Reflection of electron beam along Z-direction by magnetic fields of hexapole.
(b) Ray path of a magnetic lens and a Cs corrector.

STEM は Fig. 5 に示すように細く集束させた電子プローブを試料面に照射・走査し、試料内で散乱・透過した電子を検出器でとらえ、モニター上に同期走査する方法である⁷⁾。STEM の像分解能は照射電子のプローブ直径で決まる。STEM の集束レンズに Cs Corrector を取り付けると、電子線を試料面上の 1 点にフォーカスすることができるので、波として位相のそろった高輝度の電子を照射できる。最新の Cs Corrector 付き STEM の電子プローブ直径は 0.1 nm 以下が達成されている。これにより、STEM の像分解能が向上するだけでなく、X 線分光及び電子エネルギー分光分析の空間分解能が著しく向上し、原子レベルの元素マッピングが可能になっている。また画像取得のためのトータルビーム照射時間が短縮されるので、試料汚染や電子線照射損傷を低減することができる。実際には走査透過電子検出器は、投影レンズ下にできるクロスオーバー（ビームが 1 点で交差する位置、Fig. 1 参照）の下方に設置されている。STEM では結像レンズは使われないので対物レンズの球面収差の影響は受けない（対物レンズは試料に照射する電子を集束するために使われる）。最近の透過電子顕微鏡では、従来の結像法すなわち平行ビームを試料の広い領域に照射して対物レンズで結像する方法 (Conventional Transmission Electron Microscope, CTEM) と STEM 法を切り替えて選択できるようになっている。CTEM による像と STEM の像との間には光学で成立する相反定理が適用でき、CTEM の明視野像と STEM 像とではほぼ等価な像が確認される。

STEM 法の特長は、分析の空間分解能向上だけでなく、Fig. 5 に示した複数の環状検出器をうまく使い分けることにより、明視野像と暗視野像のほか以下に以下の結像法を利用できる点にある⁷⁾。

- ①大角度環状暗視野像 (High Angle Annular Dark Field (HAADF) -STEM 像)
- ②環状明視野像 (Annular Bright Field (ABF) -STEM 像)
- ③低角度環状暗視野像 (Low Angle Annular Dark Field (LAADF) -STEM 像)
- ④多分割検出器による結像 (Segmented Annular All-Field Detector (SAAFD) -STEM 像)

HAADF-STEM 像は、Fig. 5 に示すように入射ビームに比べて大きい角度に散乱された電子を環状検出器で取り込んで結像するものである。この高角度散乱領域では弾性散乱電子よりも熱散乱散乱による非弾性散乱電子成分の方が多い⁸⁾。この場合、像強度（コントラスト）は試料を構成する原子の原子番号 Z の 2 乗に依存するので、 Z -コントラストとも呼ばれており、重い原子がより明るく見えることが確かめられている⁹⁾。HAADF-STEM 像

Fig.5 Schematic drawing of electron probe, specimen, transmitted electrons and detectors in the scanning transmission mode of a TEM.

の原子コラム像は通常の透過電子顕微鏡 CTEM による高分解能像と比べるとフォーカス条件や試料厚さ変動の影響を受けにくいことを利用して、格子ひずみの検出^{10, 11)}や、半導体中の原子コラム中のドーパント濃度の決定¹²⁾などにも利用されている。

ABF-STEM 像は直径の小さな環状検出器で低角度散乱電子を取り込んで結像するものである。当然弾性散乱電子成分が大部分であるが、検出器の中心にダイレクトビーム阻止板を置いて透過波成分を除去するのがミソである。この場合検出器にはダイレクトビームを除く多くの回折波が取り込まれ、これらの干渉像が現れる。相反定理によれば、この時の像はホローコーンビーム（細く集束させた入射ビームを光軸の周りに中空円錐状の歳差運動させる）を使って結像した CTEM 像と等価であり、色収差の影響が低減された色消し条件が満たされている¹³⁾。像強度（コントラスト）は原子番号 Z のほぼ $1/3$ 乗に比例することが確かめられている。原子は暗いコントラストを呈するが、条件が良ければ軽い原子から重い原子まで見える¹⁴⁾ことから、この方法で水素原子コラムの観察が行われている^{15, 16)}。

Fig. 6 に SrTiO_3 結晶の HAADF-STEM 像 (a) と ABF-STEM 像 (b) の観察例を示す。像は試料の 2 次元投影像であり、Fig. 6 (a) では、最も明るいコントラストを呈している位置が Sr 原子コラム、明るさがやや弱い位置が Ti+O 原子コラムに対応している。軽い元素である O（酸素）原子コラムは見えていない。Fig. 6 (b) の ABF-STEM 像では、3 種類の Sr, Sr+Ti, O（酸素）原子コラムがともに暗いコントラストを呈しているが、黒化度（コントラスト）の違いから、それぞれを識別することができる。これらの STEM 結像法を利用して CeO_2 結晶に導入されたイオントラックの原子分解能観察が行われている¹⁷⁾。

LAADF-STEM 像は、局所領域のひずみの情報を敏感に検出できると言われている¹⁸⁾。最近開発された SAAFD は検出位置と検出角度の選択の自由度が増し、HAADF-STEM 像、LAADF-STEM 像、ABF-STEM 像に加えて例えば、原子分解能微分位相コントラスト (Differential Phase Contrast: DPC) や材料中の電磁場分布の観察、結晶方位解析などへの応用が期待されている¹⁸⁾。

4. 分析電子顕微鏡

4・1 高速電子と物質との相互作用

入射電子が試料を透過する際、Fig. 7 に示すように試料と様々な相互作用が起こる結果、いろいろな信号がでてくる。電子と試

Fig.6 High resolution STEM images of SrTiO_3 observed along [001] direction at 200 kV by JEM-ARM 200F ACCELARM.

(a) HAADF image, (b) ABF image, (c) Structure model of SrTiO_3 .

料構成原子とのクーロン相互作用による弾性散乱の他に様々な過程で生じる非弾性散乱がある。電子顕微鏡内部では加速された高速電子が試料や絞りに当たって X 線が発生する。当初はこの X 線は人体に有害な厄介者でしかなかった。非弾性散乱によって電子が持つ運動エネルギーの一部が失われるので、非弾性散乱電子の波長は入射電子のそれとは異なっている。その結果、非弾性散乱電子は拡大像のボケの原因であり、また電子回折パターンのバックグラウンドとなってパターンを不鮮明にする。したがって、非弾性散乱電子は嫌われ者であった。当初は、これらは厄介者や嫌われ者であったのが、X 線分光装置や電子分光装置の発達によって、実はそれらが貴重な宝物であることが次第に明らかになり、現在では試料から発生する X 線を利用した分析機能と試料を透過した電子のエネルギー損失を利用した分析機能は共に重要で不可欠の分析機能になっている¹⁹⁾。

4・2 X 線エネルギー分散型分光法

分析に使われる X 線は Fig. 7 (a) に示すように、原子を構成する内殻電子の励起によって発生する特性 X 線であるが、他にも電子の制動放射による連続 X 線、電子が試料以外のいろいろな場所に当たって発生した X 線が再び物質に当たって発生する蛍光励起 X 線などがある。物質から放射される特性 X 線のエネルギーは元素に固有な値をもつので、これを調べることによって元素の種類がわかり、観測 X 線の強度から試料に含まれる元素量を知ることができる。これが X 線エネルギー分散型分光法 XEDS (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy) である。XEDS のエネルギー分解能は、検出器に使用される半導体の種類に依存し、Si の場合およそ 140 eV 程度である。軽元素ほど X 線発生効率が低く、また低エネルギーの X 線ほど検出器の窓材料で吸収されやすいので、以前は Na より重い元素の検出が XEDS の対象であった。そのため、吸収の少ない超薄膜窓材の開発や窓無し検出器の開発が進む一方、電子源の高輝度化のためタングステンヘアピンに代わる新しい陰極材料の開発が進められた。

XEDS 用 X 線検出器には従来、半導体 Si に Li をドーブした (Si (Li) 型) が用いられた。Li の拡散による性能劣化を防ぐために、検出器は常時液体窒素で冷却する必要があった。また、その形状にも制約があり、対物レンズ磁極間ギャップとの兼ね合いもあって、X 線検出器の受光面積は数十 mm^2 、X 線受け入れ立体角は 0.1 msr (ミリ・ステレオ・ラジアン) 程度であった。これは、全立体角 4π の 1% にも満たないほど低い値である。最近に

Fig.7 Interaction of high speed electrons with a specimen.
(a) Radiation of X-ray, (b) Signals produced after the interaction.

Fig.8 Atom column XEDS elemental maps obtained at 200 kV by Cs corrected STEM, JEM-ARM 200F (Twin detector). Upper: Structure models of SrTiO_3 and GaAs and direction of observation. Middle:[001] projection image of SrTiO_3 , Lower: [110] projection image of GaAs.

なって、高純度 Si を利用した Si ドリフト型検出器 SDD (Silicon Drift Detector) が開発され、事情が一変した。まず、液体窒素冷却が不要になった (実際には熱ノイズを抑えるために、ペルチエ効果を利用した電子冷凍装置によって $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度に冷却されているが、液体窒素冷却を採用している機種もある)。次に、検出器の幾何学的形状の自由度が増し、 100 mm^2 程度の大きな受光面積、 1 msr を超える立体角が実現されるようになった。これに加えて、最近の熱電界放出電子銃 (ショットキー型) や陰極電界放出電子銃の普及によって、光源としての明るさ (輝度: 単位面積・単位立体角度当たりの電子流) は非常に向上している。その結果、例えば従来計測に 1 時間を要していた X 線分析が、現在の検出器では数分程度にまで短縮されている。最近の X 線計測感度と効率とは従来に比べて 1 桁以上改善され、単一原子からの

X 線検出に成功した例もある²⁰⁾。試料に照射する電子流密度を増やせば X 線の発生量は増えるが、X 線計測側から見ると、半導体検出器の処理能力には限界があり、X 線発生量をむやみに増やしても処理できないところまで来ている。これに対処するため、最近では検出器を複数個取り付ける方法も実用化されている。

Fig. 8 に最近の Cs Corrector (3・1 節参照) 付き分析 STEM で得られた XEDS の原子分解能元素マッピングの結果を示す。上部は SrTiO_3 の [001] 方向から電子線を照射し、1 点 1 点ごとに計測された X 線強度をコンピュータの助けを借りて 2 次元表示したものである。重金属イオンの Ti と Sr の原子コラムが識別できるだけでなく、従来は難しかった軽元素の O (酸素) イオンも観察できている。下部は化合物半導体 GaAs の原子分解能元素マップであり、Ga と As の原子コラムの識別ができるので極性の判定

Fig.9 Schematic ray path of energy spectrometers: (a) In-column omega type, (b) Post-column sector type.

Fig.10 Energy level of electrons in solid and models of EELS spectra.

([001] と [00-1] の識別) も可能である。

4・3 電子エネルギー損失分光法 EELS

先に述べたように、試料を透過した電子線には非弾性散乱によってエネルギーを失った電子が混じっている。このような電子線に磁場を印加すると、電子はその速度に応じて偏向される。印加磁場はプリズムの役目を果たし、エネルギー毎に弁別(分光)され、透過電子のエネルギースペクトルが得られる。これを利用するのが電子エネルギー損失分光法 EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) 分析である²¹⁾。EELS 分析に利用されるエネルギー分光装置はエネルギーフィルターとも呼ばれ、鏡体内に組み込んで利用する内蔵タイプと投影レンズの下に取り付ける外付けタイプがあり、前者には Ω 型、後者には扇型が知られている (Fig. 9)。両タイプはそれぞれ一長一短があり、利用者の研究目的に応じて使い分けられている。電子の非弾性散乱素過程には、内殻電子励起、プラズモン (伝導電子集団の振動) 励起、フォノン (格子熱振動) 励起等があり、EELS スペクトルにはこれらに関する情報が含まれている。Fig. 10 に固体の電子エネルギーバンド構造と電子のエネルギー遷移過程およびエネルギー損失スペクトルの模式図を示す。ゼロロス電子のピークの右側 (高いエネ

Fig.11 An EELS spectrum of Boron doped diamond. Observed at 80 kV by Cs corrected ATEM, JEM-ARM200F ACCELARM.

ルギーロス側) に現れるブロードなピークはプラズモンロスによるものである。内殻電子励起に伴うエネルギー損失は、模式図に示されるようなエッジを持つ特有なピーク (あるエネルギー値で鋭く立ち上がり、高エネルギー側に裾を引く) として現れ、このエッジエネルギーは元素に固有な値なので化学分析に利用される。これは XEDS 分析と表裏一体の関係にある。エッジの右側 (高エネルギー損失側) には基底状態の内殻電子レベル (始状態) から最終的にどのエネルギー順位まで励起されたか (終状態) の情報が含まれている。このエネルギー領域は微細構造 ELNES (Energy Loss Near Edge Structure) と呼ばれ、試料の電子エネルギーバンド構造の解析に利用される。エッジからさらに高い損失エネルギー領域は拡張微細構造 EXELFS (Extended Energy Loss Fine Structure) と呼ばれ、内殻電子励起が起こった周辺の原子配置の情報が含まれており、非結晶構造の解析などに利用される。前述の高性能 STEM を利用すれば、内殻電子励起ロス電子から原子分解能での元素マッピング、さらには結合状態マッピングが可能である^{22, 23)}。EELS スペクトルの高精度解析には高いエネルギー分解能が必要であり、分光装置の性能向上はもとより、入射電子のエネルギー変動そのものを低く抑える必要がある。この点から見ると、電界放出型電子銃を搭載した電子顕微鏡が望ましい。最新の分析型電子顕微鏡の電子エネルギー分解能は 0.05 eV にまで改善されていて、従来は困難であった表面プラズモンロスによる低エネルギー損失領域の解析も可能になっている。最近では、エネルギー変動の小さい電子を分光装置で選択して試料に照射するモノクロメーターも開発されている²⁴⁾。Fig. 11 に最近の Cs Corrector 付き分析 STEM で取得した EELS スペクトルの例

Fig.12 Signals and information obtained from Cs corrected analytical TEM/STEM.

Fig.13 Principle of electron holography.
Left: Ray diagram, Right: Reconstruction method.

を示す。試料はB（ボロン）をドーブしたダイヤモンドである。ピークエッジの値からBのK殻電子励起によるエネルギー損失が分かり、そのプロフィールの微細構造が母相のダイヤモンドのそれと類似していることから、Bはダイヤモンド中でC（炭素）原子と置換されていることがうかがえる²⁵⁾。

電子エネルギー分光装置のもう一つの用途は、エネルギー選択スリットで非弾性散乱成分を除去し、鮮明な拡大像を得ることおよびバックグラウンドの低いシャープな電子回折パターンを得ることである^{26, 27)}。

最近のCs Corrector付きSTEM法ではFig. 12に示すように、顕微鏡と分光法が融合されており物質・材料を多角的に評価、解析することができるので超顕微鏡とも呼ばれている。

5. ホログラフィ電子顕微鏡

前述の電子顕微鏡では拡大像も電子回折パターンも電子波の強度（振幅の二乗）を見ており、電子波の位相情報は得られない。電子線が試料を透過する時、試料内部の磁場や静電ポテン

シャルによって位相変化が起こる（波面に歪みを生じる）。ホログラフィ電子顕微鏡は電子波の位相変化を記録・復元するために外村彰博士の先導により開発されたものである^{28, 29)}。電子波の位相変化は電磁場に敏感なので位相変化を調べることによって磁性体試料や誘電体試料内外の磁場や電場を定量的に高い空間分解能（～5 nm）で調べることができる。例えば、磁気特性は飽和磁化、残留磁化、保磁力の3つの因子に大きく依存するが、前2つが化学組成や結晶構造によってほぼ決まるのに対して、3番目の保磁力は結晶粒子サイズや形状、内部微細組織に強く依存する。最近の高密度磁気記録媒体に対する材料科学的要請はますます過酷になっており、膜厚、磁区のサイズや分布、外部磁場に対する磁気構造変化などのナノスケールでの評価が不可欠である。ホログラフィ電子顕微鏡の基本構成はFig. 13に示すように、高干渉性電子源（冷陰極電界放出電子銃）、電磁レンズ、電子線を干渉させるための電子線バイプリズム及び干渉像記録装置から成る^{30, 31)}。試料を透過した電子線と真空中を通過した電子線が、バイプリズムに引き寄せられ、その下で重なり、干渉し合って干渉縞がスクリーン上に現れる。これがホログラムであり、これから位相情報を復元することができる。バイプリズムは金及び白金を蒸着したガラス細線でできており、+に帯電されている。これまでは観察対象にいろいろな制約があったが、2重バイプリズムが開発されてから、干渉縞、干渉領域、干渉縞コントラストの制御に自由度が生まれ、以前に比べて広い領域（5～10 μm）からのホログラムを得られるようになった。さらに、試料上部にバイプリズムを導入することにより、物体波と参照波を離すことができるようになり、試料形状の影響を受けやすい試料エッジの磁気構造だけではなく、バルクにより近い材料の情報が入手可能になったといわれている³²⁾。

6. グリーンナノテクノロジーへの応用例

Cs Corrector付きSTEMは、触媒微粒子、イオン電池材料、高効率燃料電池材料、次世代太陽電池材料、バイオエネルギー材料、環境浄化膜、などグリーンナノテクノロジーに関わる分野でも大活躍している。これらを網羅して紹介する余裕はないので、

Fig.14 Atomic resolution HAADF-STEM image of a gold nanorod observed along [110] at 120 keV using a JEM-ARM200F ACCELARM.

(a) The entire rod before LASER beam irradiation, (b) a structure of unit cell of fcc gold and (c) a [110] projection of the unit cell.

ここではこれらの一端を知ってもらうために著者らが関わっている2~3の例を紹介する。

6・1 レーザービーム照射による金ナノロッドの形態変化

金は熱的安定性と電気良導性から電子デバイスの接続・接点用に不可欠の材料であるが、金ナノ粒子は新奇触媒活性³³⁾や光学特性の立場から注目を浴びている。金ナノ粒子は表面近傍の電子と可視光線との相互作用によって表面プラズモン共鳴が起こり、光学特性が変わるのでプラズモニクス材料としても注目されている^{34, 35)}。その光学特性変化の様子は金粒子のサイズ、形態、表面状態に強く依存するとされている。

Fig. 14はCs Corrector付きSTEM (JEM-ARM200F ACCELARM)を使用し、加速電圧120 kVで観測した金ナノロッドのHAADF-STEM像である。Fig. 14 (a)の明るいドット状コントラストを呈している位置がAu原子コラムに対応しており、その配列はFig. 14 (b), (c)に示す面心立方 (fcc) 晶を[110]方向に投影したときの原子配列と一致している。明るいドットの幾何学的配置から、ロッドは単結晶であり、長軸方向は面心立方晶Auの[001]方向を向いていること、両先端は{100}面で、両側面は{111}面で囲まれていることがわかる。Fig. 14 (a)の下部に示した3か所の拡大図をみると、右の方ほどドットのコントラストが不鮮明であり、右側の方に原子変位があることがわかる³⁶⁾。このような金ナノロッドに近赤外レーザービームを照射すると、熱励起によって球形に近い多面体へと形状が変化する³⁶⁾。

Fig. 15はFig. 14に示した金ナノロッドに電子顕微鏡内で $\lambda=1064$ nmのパルスレーザービーム照射 (パルス平均強度7.3 kJ/m²) した後のHAADF-STEM像である。つまり、Fig. 14とFig. 15は同一金粒子のレーザービーム照射前、後の写真である。なおレーザー照射は別の超高電圧電子顕微鏡JEM-1300NEF内でおこなった。Fig. 15 (b)はFig. 15 (a)の一部を拡大したものである。Fig. 15 (b)のL1とL2で示した領域のドットの配列はFig. 15 (d)に示すfcc結晶の{111}双晶を[110]方向に投影したモデルと一致している。L1とL2のドットの配列は紙面に垂直な境界面(111)面に対して鏡面对称(右手と左手の掌の関係)の関係にあることがわかる。Fig. 15 (b)のL_iで示した領域は隣同士双晶の関係にあることがわかる。同様にR_iで示した領域も隣同士双晶の関係にある。これらのことから、球状に変化した金微粒子はもはや単結晶ではなく、{111}面を双晶面とする微細な双晶ドメインから

Fig.15 A HAADF-STEM image of the gold particle after LASER beam irradiation, (a) whole image of the same particle as in Fig. 14 (a), (b) magnified view of the area indicated in (a), and (c) [110] projection of a fcc unit cell to fit the dot arrangement of area R3 of image (b). (d) [110] projection of a twin model, red rectangles show the projection of fcc unit cell.

成る多重双晶粒子であることが分かる。Fig. 15 (b)の明るいドットはいずれもfcc結晶の[110]投影なので、その幾何学的関係から、粒子表面は{111}面または{100}面のファセットであることが分かる。注意深く観察すると、双晶多重点付近で原子コラムが大きく変位しており、変位量は多重点から遠ざかるにつれて減少していることがわかる³⁶⁾。

6・2 微細化によるPd-Ruの固溶体化の試み

ロジウムRhは自動車排気ガス中のNO_x, CO, C₃H₆などの有害な酸化物や残留炭化水素浄化の触媒として有効な材料であるが、非常に高価な希少金属である。パラジウムPdも排気ガス中の有害成分の低減あるいは燃料電池の電極反応の触媒に利用される。しかし、COガスによる性能劣化(被毒)が問題となっている。ルテニウムRuはCOのCO₂への酸化反応に対する触媒活性があり、COガスによる劣化に対する抵抗力がある。Pd-Ruの合金ができれば、両者の長を生かせ、かつRhの有力な代替品と成り得る可能性がある。しかし、単一相では面心立方 (fcc) 構造をとるPdと単一相では六方最密 (hcp) 構造をとるRuは熱平衡状態では互いに固溶し合わないの、ナノサイズ化による固溶体合金化が試みられている。Fig. 16は、ナノサイズ化と非平衡合成法を適用することで固溶合金を創製したPd₅₀Ru₅₀の粒子をCs Corrector付きSTEMで観察した例である。HAADF-STEM像および、RuとPdのXEDS元素マップは、RuとPdがほぼ均一に固溶していることを示している^{37, 38)}。Fig. 17は600℃でNO_x還元反応を行った後のPd₅₀Ru₅₀の粒子の高分解能HAADF-STEM像とXEDS元素マップである。3サイクルの反応後の粒子は、数原子層の厚さを持つRuとPdの領域がランダムに混じっており、固溶体からRuとPdへの相分離はnmスケールで進行していることが分かる³⁹⁾。Pd_{0.5}Ru_{0.5}ナノ粒子のNO_x還元反応率の温度依存を測定した結果、Pd₅₀Ru₅₀の活性はPdやRu単独より優れており、Rhとほぼ同等であることが判明した。この結果は固溶体化したPd₅₀Ru₅₀合金がRhと似たような電子状態を取ることを示

Fig.16 HAADF-STEM images of Pd₅₀Ru₅₀ nano-particles (a, b) and XEDS elemental maps (c-e), observed at 120 kV by JEM-ARM200F ACCELARM (Twin detector).

Fig.17 A high resolution HAADF-STEM image and XEDS elemental maps of Pd₅₀Ru₅₀ particles after 3-cycle reaction at 600°C. At 120 kV by JEM-ARM200F ACCELARM (Twin detector).

唆しており、状態密度の理論計算結果もそれを裏付けている³⁸⁾。このように、PdとRuから成るナノ固溶体合金は高価なRhの代替品の有力な候補と成り得ることがわかった。

6・3 Pd/Pt コアシェル粒子

白金Ptは自動車用燃料電池の触媒に利用されているが高価なのでより安価な金属との部分的置換や代替が模索されている。その一環として、Pd/Pt コアシェル粒子の利用が試みられているが、その熱安定性が課題になっている。PtとPdは単独では面心立方(fcc)晶金属であり、両者の合金は、高温では全率固溶体であるが、およそ770℃以下では2相に分離する。ナノサイズ化したPd/Pt コアシェル粒子は、一辺の長さ10 nm程度の、{100}表面で囲まれた立方体で、シェルの厚さは1 nm程度であることが確かめられた。また、コアとシェルの組み合わせを入れ替えても、似たような形態を持つナノ粒子を作製できる⁴⁰⁾。Fig. 18は、電子顕微鏡内部でPtコア/Pdシェル粒子を加熱しながら観察した結果を示す。加熱前のHAADF-STEM像およびPdとPtのXEDS元素マップから、586℃に加熱するとPtシェルがやや不鮮明となり原子拡散が起っていることが分かる。687℃加熱で、拡散はより進行し、コアシェル構造が壊れていくのが分かる⁴⁰⁾。観察に使用した試料加熱ホルダーは、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術で作製されたセラミックヒータが採用されていて、加熱した状態でも安定して高分解能像が得られる。

7. 終わりに

透過電子顕微鏡法の発展と現状の概略を紹介した。最近の電子顕微鏡の性能・機能の進歩は関連技術及び周辺技術の発達によって支えられている。例えば、真空技術の進歩は電界放射電子銃の安定化と高輝度化をもたらし、高感度CCD (Charge Coupled Device) カメラやCMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) カメラの出現は実効分解能を高めるとともに、画像のデジタル処理・コンピュータ処理を可能にした。XEDSやEELS結果の解析には多変量解析によるピーク分離やノイズ除去により、微弱な信号の抽出もできるようになりつつある^{41, 42)}。透過電子顕微鏡による3次元トモグラフィが可能になったのも、複雑なCs Correctorの制御が可能になったのもコンピュータの発達のおかげである。Cs Correctorの出現と透過散乱電子検出器の発達は分析の空間分解能を向上させただけでなく、高精度高分解能STEM像の新奇応用法をもたらした。球面収差以外の収差補正法の研究開発も進んでおり、像分解能改善の余地はある。電子が透過できるような薄い試料の作製が困難なために狭められていた応用範囲はFIB (Focused Ion Beam) 加工装置の出現によって飛躍的に拡大した。電子顕微鏡法の弱点は、試料が真空中に曝される点と、高速電子照射により試料が損傷を受ける点であるが、MEMS技術を応用した試料環境制御技術や高感度電子検出技術などの今後の発展により、少しずつ改善されていくであろう。

ここでは像分解能と分析の空間分解能の良さを強調したが、時

Fig.18 In-situ observation of Pt core/ Pd shell nano-particles.
(a) HAADF images, (b) XEDS Pd maps, (c) Pt maps, (d) Overlay of Pd and Pt maps, observed at 120 kV, by JEM-ARM200CF (Twin detector) .

間分解能については触れなかった。今の電子顕微鏡の画像記録時間はマイクロ秒程度であり試料内部で起こる早い変化などを追跡するには不十分である。高速化への挑戦も行われているので詳細は文献⁴³⁾を参照していただきたい。科学・技術の進歩は日進月歩であり、透過電子顕微鏡は物質・材料の高精度総合評価装置として今後も必要不可欠な装置として存続すると思われる。透過電子顕微鏡は、希少元素の回収、有害物質の除去、資源素材の有効利用・再利用などに関わる技術の研究開発においても威力を発揮することが期待される。この解説を契機に本学会会員の皆様の電子顕微鏡に対する関心と興味が増し、ナノテクノロジープラットフォーム事業を利用していただければ望外の喜びである。なお、「顕微鏡法による材料開発のための微細構造研究最前線」に関しては最近の文献⁴⁴⁾があるので参考にして欲しい。

謝辞 原稿作成に協力いただいた超顕微解析研究センターとナノテクノロジープラットフォームの職員の皆様にこの場を借りてお礼申し上げます。図を仕上げていただいた前野宏志氏、ホログラフィ電顕の説明図を提供していただいた村上恭和教授、原稿に目を通していただいた波多聰教授に感謝申し上げます。

References

- 1) <http://nanonet.mext.go.jp>, www.jst.go.jp/nanotechpl/
- 2) <http://nanoplat.hvem.kyushu-u.ac.jp>
- 3) K. Kojima: Research on Development of Technology of Transmission Electron Microscope (Report of Research on Systematization of Technology, No.11, National Museum, Japan (2008)).
- 4) G.Chin and M.Yamamoto: *Hikari to Raiser*, (Ohmsha, Tokyo, 2006).
- 5) M.Haider, H.Rose, S.Uhlemann, B.Kabius and K.Urban: *J.Electron Microsc.*, **47** (1998), 395-405.
- 6) N.Tanaka et al.: *Microscopy (Japanese) (Feature Articles: Recent advances in aberration corrected TEM/STEM for materials research)*, **41** (2006), 2-25.
- 7) S.J.Pennycook and P.D.Nellist: *Scanning Transmission Electron Microscopy Imaging and Analysis*, (Springer, New York, 2011).
- 8) M.Shiojiri and K.Watanabe: *Electron Microscopy (Japanese)*, **36** (2001), 24-27.
- 9) K.Kimoto: *Kenbikyō*, **47** (2012), 98-103.
- 10) H.Hojo, E.Tochigi, T.Mizoguchi, H.Ohta, N.Shibata, Bin Feng and Y.Ikuhara: *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011), 153104, 1-3.
- 11) N.Bhattarai, G.Casillas, A. Ponce, M. Jose-Yacamán: *Surface Science*, **609** (2013), 161-166.
- 12) R.Ishikawa: *Materia*, **55** (2016), 479-483.
- 13) E.Abe and R.Ishikawa: *Microscopy (Japanese)*, **47** (2012), 211-215.
- 14) E.Okunishi, H.Sawada and Y.Kondo: *Micron*, **43** (2012) 538-544.
- 15) S.D.Findlay, T.Saito, N.Shibata, Y.Sato, J.Matsuda, K.Asano, E.Akiba, T.Hirayama and Y.Ikuhara: *Applied Physics Express*, **3** (2010), 116603, 1-3.
- 16) R. Ishikawa, E.Okunishi, H.Sawada, Y.Kondo, F.Hosokawa, E.Abe: *Nat.Mater.*, **10** (2011), 278-281.
- 17) S.Takaki, K.Yasuda, T.Yamamoto, S.Matsumura and N.Ishikawa: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **326** (2014), 140-144.
- 18) N.Shibata: *Microscopy (Japanese)*, **47** (2012), 157-162.
- 19) D.Shindo and T.Oikawa: *Analytical Electron Microscopy for Materials Science* (Springer-Verlag, Tokyo, 2002).
- 20) H. Suenaga, S.Matsumura: *Nature Photonics*, **6** (2012), 545-548.
- 21) R.F.Egerton: *Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, (Plenum Press, New York, 1986).
- 22) K.Kimoto, T.Asaka, T.Nagai, M.Saito, Y.Matsui and K.Ishizuka: *Nature* **450** (2007), 702-704.
- 23) M.Haruta, K.Kurashima, T.Nagai, H.Komatsu, Y.Shimakawa, H.Kurata and K.Kimoto: *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012), 163107, 1-4.
- 24) K.Kimoto: *Microscopy* **63** (2014), 337-344.
- 25) Matsumura et al. to be published.
- 26) Y. Tomokiyo, S. Matsumura and T. Manabe: *Journal of Microscopy*, **194** (1998), 210-218.
- 27) S. Sadamatsu, M. Tanaka and K. Higashida: *Ultramicroscopy* **162** (2016), 10-16.
- 28) A.Tonomura: *Electron Holography*, Second Edition, (Springer-Verlag, Berlin, 1999).
- 29) E. Völkl, L. F. Allard, and D. C. Joy: *Introduction to electron holography*, (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999).
- 30) Y.Murakami: Private communication.
- 31) Y.Murakami, K.Niitsu, T.Tanigaki, H.S.Park, R.Kainuma, and D.Shindo: *Microscopy (Japanese)*, **51** (2016), 29-36.
- 32) T.Kasama: *Materia (Japanese)*, **55** (2016), 329-335.
- 33) T. Takei, G.Ishida, M.Harut: *Funtai Gizyutsu (Japanese)*, **2** (2010), 44-51.
- 34) K.Kajio: *Hyoومن Kagaku (Japanese)*, **21** (2000), 640-634.
- 35) O.Niwa and Y.Iwasaki: *Maku (Japanese)*, **29** (2004), 2-8.
- 36) K.Aso, K.Shigematsu, T.Yamamoto and S.Matsumura: *Microscopy June* **21** (2016), 1-9.
- 37) K. Kusada, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (2014), 1864-1871.
- 38) K.Sato, H.Tomonaga, T.Yamamoto, S.Matsumura, N.D.B. Zulkifli, T.Ishimoto, M.Koyama, K.Kusada, H.Kobayashi, H.Kitagawa and K.Nagaoka: *Nature. Com./scientific reports*, **24** June (2016), 1-7.
- 39) S.Matsumura et al. : to be published.
- 40) S.Matsumura et al. : to be published.
- 41) S. Muto: *Microscopy (Japanese)*, **46** (2011), 24-29.
- 42) M.Watanabe and K.Ishizuka: *Microscopy (Japanese)*, **50** (2015), 23-27.
- 43) A. Saito et al. : Feature Articles: Current Status of the Developments of Ultrafast Electron Microscopes in Japan, *Microscopy (Japanese)*, **50** (2015), 150-169.
- 44) K.Sato et al. : *Materia (Japanese)*, **55** (2016), 575-614.