透過電子顕微鏡

1. 微細構造観察機能

進 藤 大 輔*

1.1 はじめに

最近、ナノテクノロジーを支える優れた特性を有するナノマテリアルが精力的に開発されている。これら先端材料の特性を理解する上で、ナノスケールでの構造や電子状態の評価が重要な研究課題となっており、その有力な実験手段として透過電子顕微鏡(図1)に注目が集まっている。学术论文のみならず、一般向けの科学雑誌にも透過電子顕微鏡写真や分析データが断片的に随所に掲載されている一方で、これらデータの精度や透過電子顕微鏡が有する他の種々の評価機能については十分知られていない場合が多い。このような状況を踏まえ、本入門講座では、今後透過電子顕微鏡を直接利用しようと考えている若手研究者、また材料開発に電子顕微鏡により得られたデータを実際に活用されている研究者を対象に、透過電子顕微鏡の基本原則と最新の機能について平易に解説し、会員の参考に供したい。

最近の透過電子顕微鏡の評価機能として

- (1) 微細構造観察機能
- (2) 組成・状態分析機能
- (3) 電場・磁場可視化機能

の3つを挙げることができよう。今回は、透過電子顕微鏡の基礎原則と共に微細構造観察機能について紹介する。

1.2 透過電子顕微鏡の必要性

物を拡大して見ようとする場合、光学顕微鏡(図2(a))が最も身近な機器として利用される。光学顕微鏡で見分けることのできる限界距離(分解能) d は光の波長 λ とレンズの屈折率 n を用いて

$$d = 0.61 \lambda / (n \cdot \sin \alpha) \quad (1)$$

と記述できる。ここで、 α はレンズの開き角であり、 $n \cdot \sin \alpha$

図1 透過電子顕微鏡の概観。

として1.5を、 λ に $0.5 \mu\text{m}$ の可視光の波長を代入してみると、光学顕微鏡の分解能は $0.2 \mu\text{m}$ 程度であることがわかる。したがって、ナノマテリアルの微細組織さらには原子配列を観察するためには、より高い分解能が必要であり、式(1)より、可視光よりも短い波長の光(電磁波)、つまりX線やガンマ線を使用する必要があることがわかる。しかし、この場合、可視光にはガラスのレンズが適応できたが、短い波長の電磁波に対してはレンズ機能をもたせる適当な物質が見当たらない。そこで登場するのが、電子線である。電子はド・ブローイ波としての波の性質を示し、加速電圧を上げることによって十分短い波長の電子波が得られる。また、電磁石を用いて磁場を印加することによりローレンツ力を利用して、容易に拡大像を得るためのレンズ機能(電子レンズ)をもたせることもできる。電子顕微鏡の分解能 d_e は、対物レンズの球面

* 東北大学教授；多元物質科学研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

Transmission Electron Microscope 1. Function of Microstructure Analysis; Daisuke Shindo(Institute of Multidisciplinary for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai)

Keywords: electron diffraction, bright-field method, dark-field method, weak-beam method, high-resolution electron microscopy

2005年8月1受理

図2 光学顕微鏡(a)と透過電子顕微鏡(b)の光線図。

収差係数 C_s と電子の波長 λ_e を用いて、

$$d_e = 0.65 C_s^{1/4} \lambda_e^{3/4} \quad (2)$$

と記述できる。汎用の 300 kV 電子顕微鏡での電子の波長 (0.00197 nm) と球面収差係数 (0.60 mm) を式 (2) に代入すると、0.17 nm が得られ、ナノマテリアルの微細構造が十分観察できることがわかる。

1.3 透過電子顕微鏡の構成と結像原理

透過電子顕微鏡の概観を模式的に図1に示したが、一見して光学顕微鏡より複雑な構成となっている。電子顕微鏡の上部の電子銃より発生した電子は、加速管、集束レンズを通過して試料ホルダ先端の薄膜試料に入射する。数百 keV の高エネルギーの電子線 (光速の0.8倍程度の速度をもつ) が空気などのガスにより散乱されないように、顕微鏡内は真空に保たれている。試料で散乱された電子は対物レンズと投影レンズなどの結像系レンズを通過してカメラ室に到達する。通常、観測窓を通して、蛍光スクリーンに映しだされる顕微鏡像や回折パターンを観察し、最終的にはフィルムや CCD カメラで撮影することになる。

一見複雑に見える透過電子顕微鏡について、その最も基本的な構成を、光学顕微鏡と比較して示したのが図2の光線図である。透過電子顕微鏡におけるレンズコイル (X) で示される電子レンズを光学レンズで置き換えれば、2つの結像過程は同一であることがわかる。A-Bの実線部を横にして拡大した図3の光線図を用いて、透過電子顕微鏡の結像原理が理解できる。試料に入射した電子線は、回折角 2θ で散乱され対物レンズの後焦平面上で一点に集束し回折点を形成する。電子顕微鏡では、この後焦平面上に形成される規則的なパターンを投影レンズを用いて蛍光スクリーン上に映し出すことにより、いわゆる電子回折パターンが得られることにな

図3 光学レンズに基づく透過電子顕微鏡像の結像過程を示す光線図。

る。また、投影レンズの焦点距離を変えることにより、拡大像 (電子顕微鏡像) を蛍光スクリーン上に映し出すこともできる。このように透過電子顕微鏡では、電子レンズの焦点距離を変えることにより、回折パターン (逆空間の情報) と電子顕微鏡像 (実空間の情報) の両方を観察でき、両者の情報をうまく取り入れた観察様式が利用されている。例えば、回折パターンの観察では、あらかじめ電子顕微鏡像 (拡大像) を観察し、絞り (制限視野絞り) を挿入することにより注目する領域を選択し、電子レンズの焦点距離を変えて、その領域のみからの回折パターンを観察できる (制限視野電子回折法)。こうして、複雑な微細組織の個々の領域の結晶構造やそれらの結晶方位関係を知ることができる。絞りを挿入して制限できる視野範囲は、通常 $0.1 \mu\text{m}\phi$ (径) 程度であるが、最近の電子顕微鏡では、試料上に入射電子線を小さく収束させて電子回折パターンを観察する、いわゆるマイクロディフラクション法が開発されており、この場合には数 $\text{nm}\phi$ 以下の微小領域からの回折パターンを観察することが可能である。

1.4 顕微鏡像の種々の観察様式

電子顕微鏡像を観察する際には、あらかじめ回折パターンを観察し、対物レンズの後焦平面上に絞り (対物絞り) を入れて、電子回折パターンの中の注目する回折波を選択し、投影レンズの焦点距離を変えて電子顕微鏡像をつくることになる。これにより、高い像コントラストで不純物の識別や格子欠陥の観察が有効に行われる。図4(a)に示すように、透過波を対物絞りで選択して観察する様式を明視野法と呼び、図4(b)に示すように一つの回折波を対物絞りで選択して観察する場合を暗視野法と呼んでいる。図5(a)と(b)には、それぞれ明視野法と暗視野法で観察された酸化鉄粒子の像が示されている⁽¹⁾。明視野法で観察された顕微鏡像 (明視野像) では、透過波を結像に用いているため、試料全体また試料外の真空領域が明るく映しだされている。これに対して、図5(b)の特定の回折波を選択して得られる像 (暗視野像) では、試料外の真空領域が暗くなる一方で、試料内の回折条件を満足した領域のみが、明るく映しだされていることがわかる。暗視野法では、通常対物絞りで選択する回折波 (g 反射) は、図6(a)に示すように回折条件を満足し、強く励起させた状態で観察する。この状態では、回折パターン上には透過波と励起した g 反射のみが認められるため、2ビーム条件と

図4 回折パターンの模式図と各種電子顕微鏡観察法における対物絞りの挿入様式(円形の対物絞りの中心は、レンズの光軸に一致させている)。(a)明視野法、(b)暗視野法、(c)高分解能電子顕微鏡法。

図5 酸化鉄粒子の明視野像(a)と暗視野像(b)。

図6 (a)暗視野法に用いられる回折条件。円弧はエワルド球を示す。(b)ウィークビーム法に用いられる回折条件の例。(c)転位芯の模式図。

呼ばれる。

この暗視野法を、回折条件を上手に制御しながら利用すると、転位などの格子欠陥の観察を有効に行うことができる。転位の結像に用いられるウィークビーム法と呼ばれる結像法の原理を図6(b)と(c)に示す。図6(b)の回折条件に示すように、ウィークビーム法では、対物絞りで選択し結像に用いる g 反射は励起せず、高次の反射例えば $3g$ 反射を励起する。励起されない強度の弱い反射、つまり“ウィークビーム”を結像に用いるために、このように呼ばれている。こうした

図7 シリコン中の転位のウィークビーム像。

図8 サファイア基板に成長させた酸化亜鉛の高分解能電子顕微鏡像と回折パターン。

条件下では、完全結晶の格子面に対応する g 反射が励起されないため、試料は全体として暗くなる。これに対し、図6(c)に示すように転位芯近傍の格子面の一部(点線で示した格子面)に対応する逆格子 g は、完全結晶の逆格子からずれ、その位置は図6(b)の白丸のように描け、回折条件を満足していることがわかる。したがって、励起した白丸の g 反射に対応する転位芯近傍の格子面領域のみが明るくなり、このような条件で撮影された像(ウィークビーム像)には転位線が細い白線として観察されることになる。ウィークビーム像の観察に用いられる上述した回折条件は“ $g/3g$ ”あるいは“ $g-3g$ ”などと記述される。図7には、 $g(=220)$ 反射について $g/3g$ 条件で撮影した、シリコン中の転位のウィークビーム像を示す⁽²⁾。写真の左上から右下、また右上より左下に見られる2本の転位が、それぞれ2本の部分転位に分解している様子が捉えられている。ウィークビーム法の分解能は、約2 nmである。

これまで述べた明視野法、暗視野法またウィークビーム法と異なり、図4(c)に示すように後焦平面に大きな絞りを入れて2つ以上の回折波を干渉させることにより像を形成することもできる。これが高分解能電子顕微鏡法であり、観察される像は高分解能電子顕微鏡像と呼ばれている。この場合には、対物レンズの収差が散乱波の位相を乱さない範囲内の、広い周波数領域の散乱波が結像に利用されることになり、その分解能は式(2)で与えられる。図8には、サファ

767