原子の配列は今どこまで識別できるか？

— 高分解能電子顕微鏡を利用した場合 —

松 井 良 夫*

Current Status of Direct Observation of Atomic Arrangements

— By High Resolution Transmission Electron Microscope —

Yoshio MATSUI*

電子顕微鏡による材料解析の基本事項を述べた後、最近話題の高温超伝導酸化物や気相ダイヤモンドを例として応用例を紹介した。最後に現状の市販装置でどの程度まで原子配列の識別が可能かについて言及した。

1. はじめに

1986年度のノーベル物理学賞は、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope = TEM) の生みの親である E. ルスカ博士 (ドイツ) に与えられ、この手法に対する関心を新たに巻き起こした。

ルスカ博士らの論文発表 (1932年) から半世紀の間、TEM法は着実に進歩を重ねて来たが、特に1970年代に入り、装置・応用の両面で著しく発展し、今日では原子レベルでの材料観察が当たり前の技術となっている。この高分解能電子顕微鏡法 (High Resolution Transmission Electron Microscopy = HRTEM)¹⁾はこれまで主にセラミックス材料や合金など、電子線損傷に強くかつ結晶性の良い材料に適用されてきたが、最近では極低温技術や画像処理技術の発展とあいまって有機化合物や生体材料にも適用範囲が広がりつつある。

更に80年代に入ると超高真空技術や高感度TVカメラの発展により、結晶表面での特殊な原子配

列やその変化過程をTV画面上で直接動的に観察し、これをビデオ録画したりオンライン画像処理することも可能になって来ている。本稿はこうした最新の現状を踏まえて、高分解能電顕法の基礎的事項と応用例を示してゆく^{2,3)}。

2. 高分解能電子顕微鏡法の基礎的事項

2. 1 試料による電子の散乱

薄い試料に電子線が上から入射した時、何が起るか、即ち「電子線と物質の相互作用」の主なものが図1に示されている。入射電子の大部分は相互作用なしに試料下面からつき抜けるが (①透過電子)、一部は試料内で散乱され進行方向を変えられたり (②弾性散乱電子)、更に入射エネルギーの一部を失ったりする (③非弾性散乱電子)。

また2次電子、オージェ電子や特性X線の発生

図1 物質と電子線の相互作用

* 科学技術庁 無機材質研究所 第13研究グループ
(〒305 茨城県新治郡桜村並木1-1, ☎0298-51-3351)
National Institute for Research in Inorganic Materials
(1-1, Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305)

など様々な現象が生ずる。これから述べる電子顕微鏡像コントラストは主として①の透過電子と②の弾性散乱電子の挙動に支配される。従って弾性散乱が、(a) どの方向に、(b) どれくらいの強さで生ずるかをまず知る必要がある。

2.1.1 ブラッグの条件

3次元的な規則構造を持つ結晶性の試料では図1②の弾性散乱はブラッグの条件

$$\alpha_{hkl} = 2 \theta_{hkl} = \lambda / d_{hkl} \quad (1)$$

で規定される特定方向にのみ強く生ずる(電子線回折)。ここで d_{hkl} は結晶の (h, k, l) 格子面の間隔である。 λ は電子線のド・ブローイ波長で、加速電圧が100, 200, 400及び1000KVの時、各々0.0037, 0.0025, 0.0016及び0.0009nmの値をとる。このように、高速の電子線ほど波長が短く散乱角は小さくなる。

2.1.2 結晶構造因子

結晶が薄く入射電子線は高々1回しか散乱されないとの過程が成り立つ場合、回折波の振幅は結晶構造因子：

$$F_{hko} = \sum_j f_j(\theta_{hko}) \exp\{-2\pi i(hx_j + ky_j)\} \quad (2)$$
に比例する(運動学的回折)。ここで $f_j(\theta_{hko})$ は原子散乱因子で多くの教科書¹¹⁾に表が掲げられている。厚みが増すに従って電子線が試料中で2度以上散乱される(多重散乱)効果が強まり、回折波の振幅は厚みと共に複雑に変化する(動力学的回折)。高分解能電子顕微鏡の分野ではカウリー・ムーディーの考案したマルチ・スライス法による動力学的計算法が最も良く用いられる¹⁾。

2.2. 電子顕微鏡(レンズの作用)

2.2.1 電子回折パターンの形成

試料を通過した透過電子と散乱電子を画像データ化するには、図2に模式的に示すように対物レンズによる結像作用が必要である。これは基本的には凸レンズの光に対する作用と同等である。即ち凸レンズに平行に入射した電子(光)は焦点面で一点に収束する。この時透過波①は光軸上の点1に、また回折波②は光軸から離れた点2に収束する。光軸からのずれ量は a にほぼ比例する。(1)式によれば a は回折に寄与した結晶格子面の間隔 d に反比例する。従って、ある回折点の中心からの距離 R と格子面間隔 d は反比例する。即ち、

図2 対物レンズの作用

$$R \cdot d = C \quad (3)$$

定数 C は各装置に固有のもので予めチェックしておくべきものである。こうして試料が結晶の場合、焦点面上には点の規則的配列即ち電子回折パターンが形成される。その一例として、写真1に高温超伝導体($Ba_2YCu_3O_{6.5}$)の電子回折像を示す⁴⁾。本結晶はその単位胞が直方体の斜方晶系に属し、各辺の長さ(格子定数)は $a=0.382$, $b=0.389$, $c=1.17$ nmである。写真1(a)は電子線が c 軸方向に、また(b)は b 軸方向に入射した際えられるものである。(後出の写真4(b)参照)

2.2.2 電子顕微鏡像の形成

通常の凸レンズの作用と同様にして、

$$1/a + 1/b = 1/f \quad (4)$$

で規定される距離 b の面(ガウス像面)には倍率 $M (= b/a)$ の拡大像が形成される。電顕像のコントラストを高めるため、焦点面に直径数十ミクロン程度の絞り(対物絞り)を挿入し回折点の一部を遮断する。この絞りの使い方に応じて、電子顕微鏡像は、次の3種類に大別される。

① 明視野像(Bright Field Image)

最も標準的な像観察モードで、透過電子線のみを小さな対物絞りの中を通して像面まで到達させ、他の回折電子線は全て遮断してしまう。こうすると像のコントラストは各点での電子線の透過度に

写真1 電子回折像の例 ($\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.5}$)

比例する。従って明視野像は粒子外形や厚み分布などを大雑把に把握するのに有効である。ここでは気相法で作製されたダイヤモンド微粒子の例を写真2に示す⁵⁾。(a)はこの粒子からの電子回折像で10回対称に近い特異なパターンを呈している。中央の透過波(○印)による明視野像を(b)に示す。全体として五角形の外形を有することがわかる。

② 暗視野像 (Dark Field Image)

明視野像の場合と同様、孔径の小さい対物絞りをを用いて、ある特定の回折波のみを像に寄与させ、残りの回折波と透過波を遮断してしまうやり方である。この方法は材料の構造的特徴を際立って強

写真2 気相法ダイヤモンド微粒子の (a) 電子回折像と (b) その明視野像

調させられるという利点がある。例えば、写真2 (a) のダイヤモンド微粒子の回折像で、①から③の回折点による暗視野像は各々写真3の①から③のようになる。各暗視野像では粒子の一部のみが明るく光っており、このことは粒子は結晶方位の異なるいくつかの領域から成ることを示す。結論から言うところのダイヤモンド粒子は5つの小領域から成り、(111)面で双晶を繰り返す「多重双晶粒子」であることが判明した⁵⁾。

③ 格子像 (Lattice Image)

数十から百ミクロン程度の比較的大きな孔径の対物絞りをを用いて、透過波と回折波を複数通過せしめそれらの干渉像を像面で得ようとするもので

写真3 気相法ダイヤモンド微粒子の暗視野像

①から③は、写真2(a)の対応する回折点による像

ある。例えば 0.2nmの格子面による回折波が透過波と干渉すると、像面には 0.2nmの干渉縞即ち格子像が形成される。多数の回折波が透過波と干渉すると二次元的格子像が得られる。この格子像のコントラストは結晶の厚みや対物レンズのフォーカス条件などにより複雑に変化するため、単純に結晶構造と対応させることはむしろ危険である。しかし次の諸点に留意することによって、結晶構造の近似的投影像(結晶構造像)を得ることが出

来る。

2. 3 結晶構造像

(Crystal Structure Image)

結晶構造や欠陥構造の解析に供し得る、結晶構造像を撮影するためには、次のような条件を満足する必要がある^{1~3)}。

① 運動学的回折の近似が成り立つような充分薄い結晶であること。実際には5nm以下の厚みであることが望ましい。セラミックスのように脆い材料は、粉碎してナイフエッジ状の粒子の先端部を用いるのが有効である。

② 電子回折像が等方的強度で出るよう、結晶の方位を正確に合わせ、望みの結晶投影軸と電子顕微鏡の光軸とが一致するようにする。

③ 対物レンズのフォーカス値をシェルトアーにより理論的に与えられた、

$$Z_s = 1.2 \text{ Cs}^{1/2} \lambda^{1/2} \quad (5)$$

に合わせる。この式の導出は他に譲る²⁾が、 Z_s のフォーカス条件は「構造と対応する像」を得るための重要かつ基本的条件である。

④ 上記の条件下で得られる結晶構造像の分野能は、

$$d_s = 0.65 \text{ Cs}^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (6)$$

で与えられる。(3)式から電子回折像上で

$$R_s = C / d_s \quad (7)$$

に相当する半径の対物絞りを挿入し、 $d < d_s$ の回折波を遮断するのが望ましい。

上記(6)式は、ある装置から期待される結晶構造像の分解能の上限を与える。他の付随的条件、例えば入射電子線エネルギーや対物レンズ電流のばらつき(色収差)や、入射ビームの収束角などの影響で現実には得られる分解能(粒子分解能又は点分解能とも呼ばれる)は(6)式からの値より若干悪いのが普通である。一例としてJEM-4000EX型 400kV高分解能電顕の場合、 $\lambda = 0.0016\text{nm}$ で $\text{Cs} = 1.0 \text{ mm}$ であるから、(6)式からは $d_s = 0.165\text{nm}$ と期待されるが、実際の分野能は $0.18 - 0.19\text{nm}$ となっている。市販カタログ製品を前提とする限りこの約0.18nmが現状で最も良い粒子分解能であろう。もちろん最新の1MV級超高圧電子顕微鏡を用いれば恐らく0.13nm前後の粒子分解能が期待されよう。

(a)

(b)

写真4 高温超伝導体 ($\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.5}$) の高分解能結晶構造像 (400kV) [010] 方向への投影。(b) は泉¹⁰⁾ らによる構造モデル。

3. 高分解能電子顕微鏡の応用例

ここでは最近話題のBa-Y-Cu-O系高温超伝導体の観察例を中心として高分解能電顕法の応用例を示す。

3. 1 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.5}$ の結晶構造像⁶⁾

写真4 に上記高温超伝導体の高分解能電顕像(400kV)を示す。これは結晶の [010] 方向への投影像で写真1 (b) の回折像に対応する。この像で最も黒い点として表れているのがBa ($Z=56$),次に黒いのがY ($Z=39$) であると考えられる。一方Cu ($Z=29$) は弱い黒点として見られる。これらの観察から、本構造はC軸方向に(Ba-Y-Ba) の規則配列を持った三倍周期のペロブスカイト構造であると予想された。またBa層間が白く抜けていることから、この部分に空洞の多い構造と推定された。このことは後にX線や中性子回折の Rietvelt 解析により実証された。泉らによる構造解析の結果を写真4 (b) に示す¹⁰⁾。

面欠陥

写真5 高温超伝導体 ($\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.5}$) 中の面欠陥

3. 2 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.5}$ 中の面欠陥の観察⁷⁾

本超伝導体は頻度は少ないが構造欠陥を有する。その高分解能電顕像(400kV) の例を写真5 に

(a)

(b)

写真6 高温超伝導体 ($\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{O}_{6.5}$) に見られるドメイン構造

(a) は電子回折像, (b) は対応する高分解能結晶構造像

示す。矢印で示した部分で、隣接する二つの Ba 層間の距離が広がっているのがわかる。詳しいモデルはまだ分かっていないが、恐らく銅 (Cu) が二層入り込み Ba 層間距離を押し広げたと考えられる。

3. 3 $\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{O}_{6.5}$ のドメイン構造の観察⁹⁾

Y を La で置き換えた高温超伝導体 ($\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{O}_{6.5}$) の電子回折像はしばしば写真6 (a) のようになる。これはちょうど写真1に示した2種の電子回折像を重ね合わせた強度分布となっている。実際この結晶の高分解能像 (400 kV) を撮影すると、写真6 (b) のように、結晶方位が互いに 90° 異なる二つの領域 (①, ②) がスムーズにつながった構造になっていることがわかる。

3. 4 β - アルミナの電子線損傷⁹⁾

β - アルミナ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$)

(a)

(b)

写真7 β - アルミナの電子線照射による、(a) 構造変化過程、及び (b) 生成欠陥の 1 MV 高分解能結晶構造像

は固体中を Na^+ イオンが良く伝導する「超イオン伝導体」として知られる。電子線を材料に意識的に照射してその構造変化過程を原子レベルで調べることは、材料の高温挙動や耐放射線性などを研究する有力手段であるが、特に超イオン伝導体では電子線によりイオンの伝導が促進され構造変化につながることもある。写真7 (a) の格子像 (100 kV) は β - アルミナから Na^+ イオンが順次抜けて欠陥を形成する様子を連続的に示し、

また (b) は生成欠陥の 1 MV 高分解能電顕像を示す。P と Q の 2 種の欠陥像が観察されることなどから、本材料の劣化過程に関する有用な知見が得られた。

4. まとめ

本稿の表題の「原子の配列は今どこまで識別出来るか？」に正確に答えることは難しい。市販カタログ製品の粒子分解能の限界が現状では約 0.18 nm 程度と考えられるので、投影面でこれ以上離れた二つの原子は原理的には識別出来るはずである。ただし酸素などの軽元素はコントラストがつきにくく識別が困難な場合が多い。我々の経験では第一遷移元素 (Ti, Fe, Cu など) より重い元素は比較的容易に識別できる。今後、より近接した、より軽い元素を識別可能としてゆく為には、電子顕微鏡自身の分解能の一層の向上と共に、コンピュータによる画像処理技術を有効に取り入れることも重要なポイントと言えよう。オンライン画像処理装置と有機的に結ばれた超高压電子顕微鏡等が今後注目されよう。

参考文献

- 1) 美浜和弘 ; 「HRTM の分解能を決める因子」, 物理学最前線 3 (共立) 1983
- 2) 松井良夫 ; 新機能材料の評価と制御 (サイエンスフォーラム社) P39, 1987
- 3) 松井良夫 ; エレクトロニクセラミックス, 1987年 1月号, P5
- 4) E. Takayama-Muromachi 他 ; Jpn. J. Appl. Phys., 26, L476, 1987
- 5) S. Matsumoto 他 ; J. Mater. Sci., 18, 1785, 1987
- 6) E. Takayama-Muromachi 他 ; Jpn. J. Appl. Phys., 26, L619, 1987
- 7) Y. Matsui 他 ; Jpn. J. Appl. Phys., 26, L777, 1987
- 8) Y. Matsui 他 ; J. Electron Microsc., 1987, 印刷中
- 9) 松井良夫 ; 日本結晶学会誌 24, 165, 1982
- 10) 泉富士夫 ; 日経ニューマテリアル, 1987年 5月11日号, P61.
- 11) P. B. Hirsch, 透過型電子顕微鏡 (幸田他訳) (コロナ社) 1974.

アルミニウム材

↓

脱脂 トップADD-100

↓

エッチング トップアルソフト108

↓

脱スマット トップテスマットN-20
またはトップADD-320

↓

第一ジンケート サブスターZN-1
またはサブスターZN-3

↓

ジンケート剥離 硝酸 (62%)

↓

第二ジンケート サブスターZN-1
または サブスターZN-3

↓

**電気めっき
または
無電解めっき**

サブスターZNでコストダウンを!

アルミニウム用ジンケート処理剤

サブスターZnシリーズは、様々なアルミニウム合金上に均一な亜鉛皮膜を生成させるジンケート処理剤です。

先端産業の表面処理を担う 技術のオクノ

*カタログ・技術資料は最寄の営業所へお問合せ下さい。

TOP 奥野製薬工業株式会社

本社 〒541 大阪市東区橋本2丁目5番地 ☎ (06) 203-0721(代)

東京 ☎ (03) 912-3241・名古屋 ☎ (052) 871-1601・大阪 ☎ (06) 998-5931

高崎 ☎ (0273) 46-1833・京浜 ☎ (044) 955-6511・浜松 ☎ (0534) 83-2443

徳島 ☎ (0263) 36-1318・広島 ☎ (082) 294-2970・九州 ☎ (092) 431-2478

東北 ☎ (0245) 31-2056・技術部 ☎ (06) 961-7781・外国部 ☎ (06) 203-6667

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.