

# 各種材料の透過電子顕微鏡を用いた観察手法とその例

荒井 重勇、佐々木 敏雄

工学系技術支援室 分析・物質技術系

## 1. はじめに

透過型電子顕微鏡は試料内部に電子が入射し、試料を構成する原子と衝突し散乱された電子を捉えることで試料内部の情報を得る装置である。結晶性試料の平均周期構造を求めるのによく使われる装置として透過型電子顕微鏡とX線回折装置があり、両者は回折反射を用いることからよく似ているが、大きく異なる点としてX線回折装置は試料の平均的周期構造、透過型電子顕微鏡は試料中の局所的周期構造が求めるのに使われる。つまり、透過型電子顕微鏡は磁界レンズを用い透過電子を拡大・収束することで試料の内部情報を原始レベルまで反映することが可能であり、試料中のごく微細な局所的情報を得ることができる。試料を透過した電子は、試料を構成する原子と衝突し散乱されるため、得られた結果の解釈には結晶構造などの知識が必要となる。本講では透過型電子顕微鏡を用いた試料観察の例と観察手法の注意点などについて述べる。

## 2. 電子の散乱

透過型電子顕微鏡 (TEM) の加速管で加速された電子が試料を通過すると、入射電子と試料の間でさまざまな相互作用が生じる。試料が薄い場合には、試料と相互作用をせず透過する電子が数多くあり、透過電子 (透過波) と呼ばれる。これ以外の電子は試料により散乱されるが、試料が厚くなるほど散乱確率は高くなる。電子の散乱は弾性散乱 (Elastic Scattering) と非弾性散乱 (Inelastic Scattering) に大別される。弾性散乱では、散乱された電子の方向は変化するが電子の速度とエネルギーは変化しない。Bragg 反射をおこした電子 (回折波) がこれに当たり、明視野・暗視野・高分解能・電子回折など一般的な像観察では、主にこの弾性散乱電子を利用し拡大像を得る。これらは総じて回折コントラスト像と呼ばれている<sup>(1)</sup>。

これに対し、非弾性散乱電子には入射電子の速度とエネルギーが変化した全ての電子が含まれる。非弾性散乱電子には種々の過程が存在し、代表的なものとして(1) 格子振動による散乱 (フォノン散乱)、(2) 価電子の集団励起 (プラズモン励起)、(3) バンド間遷移、(4) 内殻電子励起 (コア励起)、(5) 自由電子励起 (2次電子放出)、(6) 制動放射 (主にバックグラウンド) などがある<sup>(1)</sup>。

## 3. 弾性散乱を利用した観察例

試料の結晶方位を決定あるいは特定の方位を見出すには電子回折図形を利用する。図1はダイヤモンド構造のシリコン単結晶をいろいろな回折条件で撮影した電子回折図形である<sup>(2)</sup>。通常このような図形を菊池マップと呼んでいる。写真中の斑点は弾性散乱から生じた回折スポットであり、線は菊池ラインと呼ばれている主に非弾性散乱から生じる白と黒の一对の平行線が観察される (図2-(a)の電子回折図形を参照)。写真から明らかのように電子の試料への入射条件により、それぞれの電子回折図形が異なっている。

図2は、ステンレス鋼 (SUS304) の透過電子顕微鏡写真で、(a)は電子回折図形、(b)は明視野像、(c)は暗視野像であり、試料中の積層欠陥と転位 (結晶の乱れ) が捉えられている。このような回折コントラスト像も試料の回折 (電子の入射) 条件で見え方が大きく変化するので、どのような条件で撮影するかが非常に重要となる。図2の場合、転位が最も観察しやすい 020 の回折波を励起させるため、[100]面の晶帯から電子回折図形中に示した赤線の

020 菊池ラインに沿って試料を傾斜させ、明視野像は透過波、暗視野像は 020 の回折スポットのみを用いて撮影した。

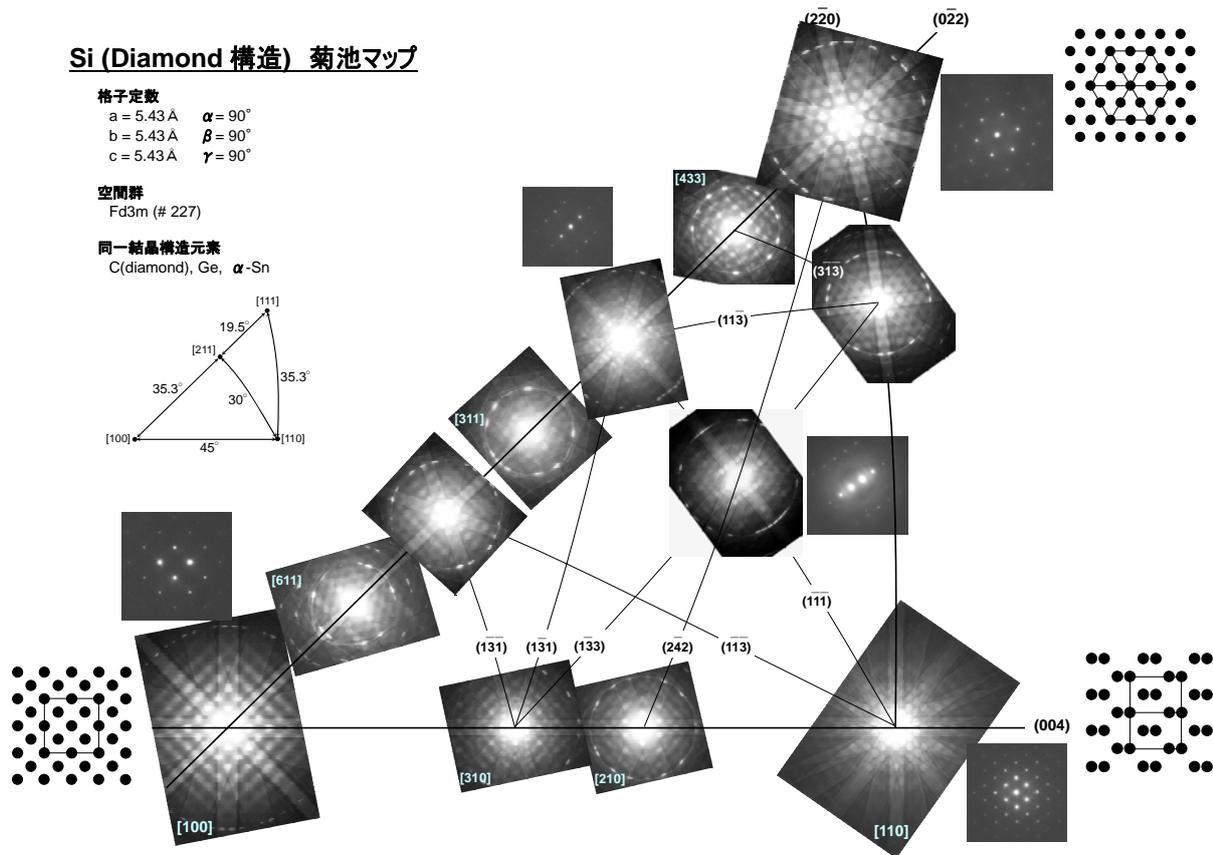


図 1 ダイヤモンド構造のシリコン単結晶の電子回折図形

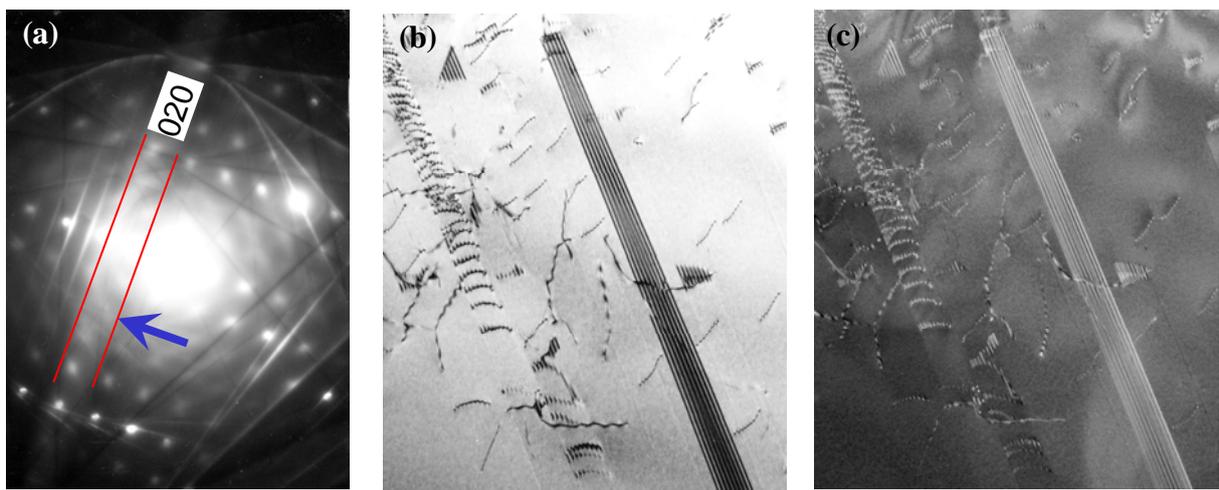


図 2 ステンレス鋼中の積層欠陥と転位の電子顕微鏡写真。(a) 電子回折図形、(b) 明視野像、(c) 暗視野像

図 3 は、ガソリン自動車用三元触媒に使われているセリア-ジルコニア固溶体( $\beta$ - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ )の結晶モデルと高分解能電子顕微鏡像である<sup>(3)</sup>。この結晶は、モデルに示したように結晶内で金属イオンのセリウムとジルコニウムが規則配位し、その周囲に酸素イオンが配位する。酸素原子は、(a) サイトの全てが酸素で充填された列 (図中に濃い青丸で示した酸素列)、(b) そのうち 4 分の 1 の酸素が欠損している列 (白丸で示した酸素列)、(c) 全てのサイト

が充填されているが投影すると互いに変位している酸素列（4個の重なった薄い青丸で示した酸素列）の3つに分類できる<sup>(4)</sup>。それぞれの酸素列に対応して異なったコントラストが生じている。また、セリウムとジルコニウムイオンは相対的に暗い点として映し出され、この結晶構造の特徴を明瞭に捉えている。このような結晶構造反映した高分解能像（構造像）を撮影する場合は特に回折条件は重要となるが、それ以外にも試料の厚みや用いた電子顕微鏡の

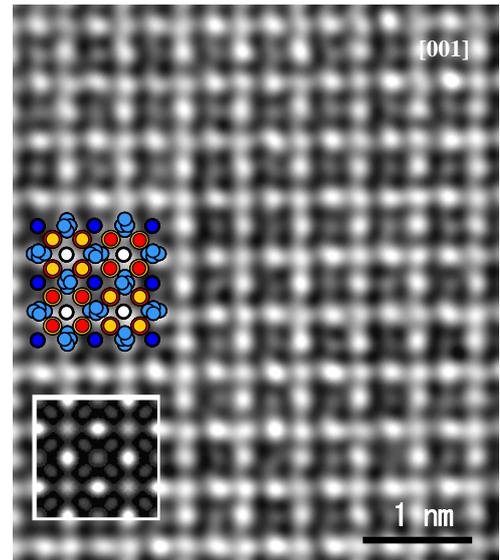
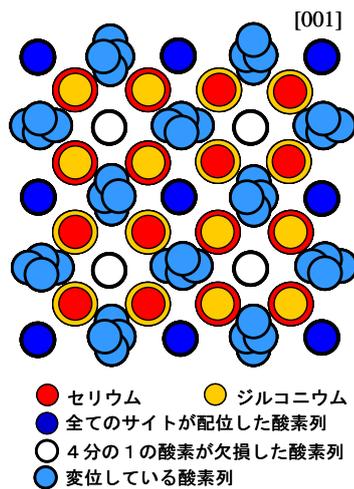


図3  $\beta$ - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ の結晶モデル（左側）と高分解能電子顕微鏡像（右側）

性能、フォーカスなどにより像イメージは大きく変化するため、得られた像が正しいかどうか計算機を用いたシミュレーション像（電子顕微鏡写真中の白枠で囲んだ部分）で検証する必要がある。この写真は 300kV 透過型電子顕微鏡（H-9000NAR）を用い、試料厚さ約 15 nm、フォーカス 36 nm の条件で、結晶方位は金属原子列と3つの酸素原子列がそれぞれ分離配列している[001]の晶帯で撮影し、像計算には Mac Tempas を用いた。

#### 4. 非弾性散乱を利用した観察例

電子のエネルギー損失過程に注目し電子の分光を行うのが電子エネルギー損失分光法 EELS ( Electron Energy-loss Spectroscopy )である。図4に酸化鉄の EELS スペクトルを示した。Zero loss peak は透過電子によるピーク、Plasmon loss peak は価電子の集団励起などによるピークと Core loss peak などが生ずる。Core loss peak は電子が試料を通過する際に試料原子の内殻電子を励起し、試料元素固有のエネルギー損失を起こすためその値を計測することで試料の元素分析ができる<sup>(1)</sup>。図4中のスペクトルには試料に対応した酸素のk殻 (532eV)と鉄のL殻 (708eV) の Core loss peak が観察される。

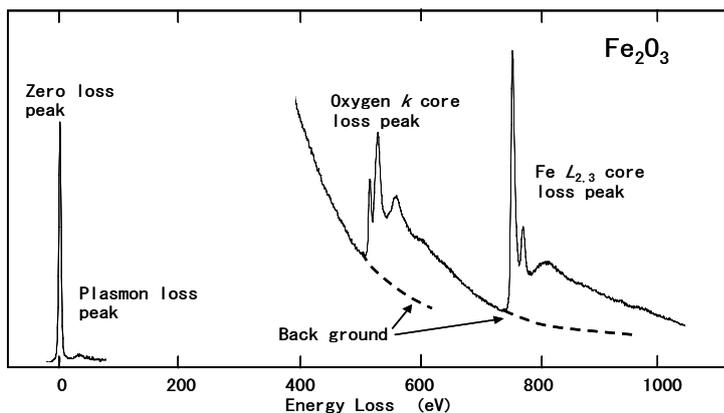


図4 酸化鉄の EELS スペクトル

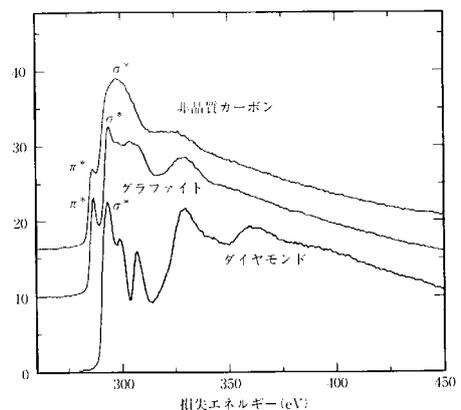


図5 炭素の k 殻 Core loss スペクトル

また Core loss peak には、材料の微細構造の違いなど有用な情報が含まれている。図5は炭素原子 k 殻の Core loss peak を拡大したスペクトルで ELNES と呼ばれている。炭素原子には結晶構造をもたない非晶質のもの、結晶構造をもつグラファイト構造とダイヤモンド構造をもつものなどがあり、それぞれの電子状態の違いにより形状の異なったピークが炭素 k 殻の ELNES 中出现している<sup>(1)</sup>。

これ以外に、電子は試料中を通過する際に原子の内殻電子を励起し構成原子固有のX線（特性X線）を放出させる。この特性X線の波長やエネルギーの違いを検出し試料中の定量分析も可能で、これはエネルギー分散型分光法EDXあるいはEDS（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）と呼ばれ、元素分析計測が比較的簡単でしかも信頼性が高いため走査型電子顕微鏡（SEM）のみならずTEMにも多用されている。

図6は200kV透過型電子顕微鏡（H-800）で測定した金属原子を含む微粒子から得たEDSスペクトルで、図中の特性X線のエネルギー値からこの微粒子は鉄（ $k\alpha$  6.40keV）とニッケル（ $k\alpha$  7.47keV）の元素を含んでいることが分かる。また特性X線のピークのみを選択的に抽出し、電子顕微鏡の走査装置と組み合わせて元素マッピング像を撮影することも可能で、図7はH-800の透過走査装置を用いて撮影したこの微粒子のEDS Mapping像とTEM像である。図7(a)のTEM像と比較して、微粒子中心の円形（図7(b)の緑色で示した）部分にニッケル元素、外側の（オレンジ色で示した）部分に鉄の元素が多く含まれていることが観察できる。

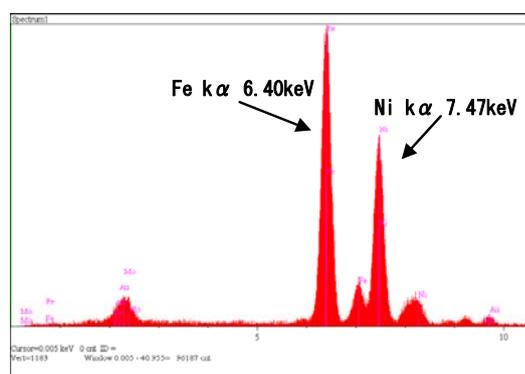


図6 鉄ニッケル微粒子のEDSスペクトル

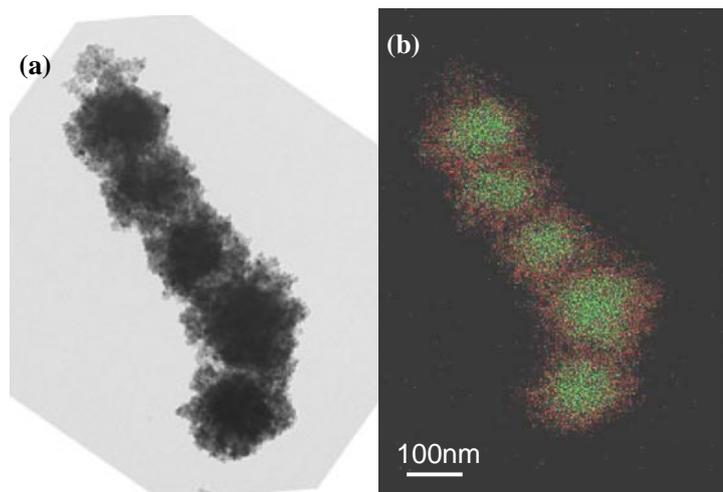


図7 鉄ニッケル微粒子のTEM像(a)とEDS Mapping像(b)の緑色部分がニッケル、オレンジ色部分が鉄元素

## 5. おわりに

名古屋大学エコトピア科学研究所 超高压電子顕微鏡施設では、平成22年4月に、図8に示した新しい反応科学超高压走査透過電子顕微鏡（JEM-1000K RS）が供用開始される予定である。この新しい超高压電子顕微鏡は、試料に酸素や水素などのガスを直接吹き付け、金属の酸化還元反応をEELSなどの分析装置を用いて観察しながら電子状態も測定することができるなど、従来の電子顕微鏡にはない特徴を有している。これにより新しい材料や自動車排気ガス浄化用の触媒の開発、あるいはその高い透過能力を利用した厚い試料の内部観察などを目的としている。

## 参考文献

- (1)進藤大輔 et al, “材料評価のための分析電子顕微鏡法”, 共立出版
- (2)斎藤徳之 et al, “透過電子顕微鏡による各種結晶材料の電子回折図形観察”, 名古屋大学工学部工学研究科技法 Vol. 9, 2007
- (3)荒井重勇 et al, “酸素欠損を含んだ自動車排ガス用助触媒の高分解能像”, まてりあ, Vol.40 No.12, 2004
- (4) S. Arai et al, *Mater. Trans.* **45-10**, 2004, 2951-2955



図8 反応科学超高压走査透過電子顕微鏡