

## 電子顕微鏡による局所分析の新展開

倉田博基\*

## 1. はじめに

現在では原子の実在性を疑う人はいないと思われるが、20世紀の初頭にはまだ多くの議論があったようである。それに解決を与えたのがアインシュタインのブラウン運動の理論とペランの実験であった。それにより、アボガドロ数の値や原子サイズが明らかにされたが、原子を覗いてみたいという願望は残されたままであった。本稿では、原子の可視化を夢見て20世紀に開発された電子顕微鏡技術の進展を概観しながら、現在では観る道具から分析する装置へと姿を変えつつある透過電子顕微鏡の最新状況を紹介する。

## 2. 20世紀の透過電子顕微鏡

光学顕微鏡の分解能限界はすでに19世紀末にアッペによって明らかにされており、光の波長よりも小さい物質の観察は不可能と結論されていたため、原子を覗くためには新たな装置の開発が望まれていた。1924年にド・ブロイにより物質波の仮説が提出されると、僅か8年後にドイツのルスカらは電子に対する磁場のレンズ作用を見出し、光よりも波長の短い電子を用いた電子顕微鏡を初めて開発した。その後、多くの研究者たちの努力により、電子顕微鏡の性能は徐々に向上すると共に、その分解能限界も明らかにされた。シェルツァーの理論によると、電子顕微鏡の分解能 $\delta$ は電子の波長を $\lambda$ とすると、 $\delta = 0.6 \cdot C_s^{1/4} \cdot \lambda^{3/4}$ で表される<sup>1)</sup>。ここ

で、 $C_s$ は電子レンズの球面収差係数と呼ばれ、レンズの不完全さを表すパラメータである。通常、電子レンズは円筒対称型の磁場分布を与える電磁石で作られるが、光学レンズとは異なり凹レンズ作用を形成することができないため、球面収差を除去することができなかった。このような状況から、電子顕微鏡で原子を観察することは困難を極め、60年代に著されたファインマンの物理学のテキストにもその問題点が指摘されている。しかし、今日のナノテクノロジーの出現を予言したファインマンは、電子顕微鏡について以下の興味深いコメントを残している。「いつかは、電子レンズに固有の収差を征服して、新しい種類の電子レンズを思いつく人があるだろう。そうすれば、原子の写真を直接とることもできるようになるだろう。いつかは、沈殿物の色を見たりしないで、原子の位置を見ることによって化合物を分析できるようになるであろう。」<sup>2)</sup>

このファインマンの予言が実現されるには40年の歳月を要することになる。しかし、電子レンズの球面収差の問題は未解決のままではあったが、70年代に原子を可視化することには成功した。それは、上述の分解能が電子の波長に強く依存していることに着目し、電子のエネルギーを高くし、波長を短くすることで高分解能を達成しようとする試みであった。京都大学化学研究所の植田らのグループは、このような超高压電子顕微鏡を開発し、新たな結像法を

\*京都大学化学研究所教授

提案することで、1979年に有機結晶薄膜中のフタロシアニン分子像とそれを構成する原子の撮影に初めて成功した<sup>3)</sup>。その後の20年間は高分解能電子顕微鏡学の発展期となり、様々な材料研究に適用され多くの成果をもたらされた。この時期の高分解能像はすべて透過電子顕微鏡(TEM)で撮影されており、その原理は電子の平面波を結晶に入射し、ブラッグ回折された多数の波の位相をそろえて干渉させるもので、これが植田らの提案した多波干渉結像法であった。

一方、TEMとは原理を異にする装置、走査型透過電子顕微鏡(STEM)もこの時期に登場した。STEMでは、電子線を試料表面上に細く集束し、それを走査しながら各点を透過した散乱電子強度を測定し画像化する。高分解能観察という観点からは、当初STEMはTEMに比べて後れを取っていたが、90年代に入り高角度円環暗視野(HAADF)法が開発され、一気に高分解能化が進展し原子分解能観察も実現された。STEM-HAADF法の大きな特徴は、非干渉結像であるという点にある。これは、TEMのように散乱電子波の干渉を利用しないため、フォーカス量や試料厚さと言った結像に関係する条件に鈍感で、なおかつ原子の存在する位置が明るく、そのコントラストは原子番号に依存するという特徴を有する。このような利点があるため像の解釈が容易で、現在では原子分解能の像を観察する手法としてはSTEMが主流になっている。

### 3. 局所構造解析と元素分析

表題の局所分析という言葉の意味するところは、電子顕微鏡で観察される非常に微小な領域の原子配列構造を精確に解析すると同時に、そこに存在する原子の種類や結合状態を明らかに

するということである。これを実現するために大きな技術革新がなされた。それが、電子レンズの球面収差補正である。球面収差とはレンズの中心付近と外側を通過する電子の焦点距離の違いによるボケである。この球面収差を六極子レンズの導入により補正しようとする研究が続けられ、ついに1998年にドイツのグループにより球面収差補正の実現が報告され、200kVのTEMで0.13nmの分解能が達成された<sup>4)</sup>。その後、球面収差補正技術の商用化に拍車がかかり、日本でも独自の球面収差補正装置が開発され、2007年に0.063nmの分解能が達成され<sup>5)</sup>、電子顕微鏡は新たな時代へ突入した。

このような球面収差補正電子顕微鏡の登場により、電子の加速電圧が200kV程度でも0.1nmを切る分解能が容易に達成されるようになった。分解能が向上すると結晶中の原子間隔がより精確に決定できると同時に、従来の電子顕微鏡では観察が困難であった軽元素の可視化も可能になった。我々のグループでは、球面収差補正STEMを用いた円環明視野(ABF)法と呼ばれる新しい結像法を適用し、金属酸化物中の酸素を含む全元素の位置を精確に決定することで、エピタキシャル薄膜中の精密構造解析を行っている。その一例として、図1にGdScO<sub>3</sub>基板上にエピタキシャル成長したSrRuO<sub>3</sub>薄膜のHAADF像とABF像を示す<sup>6)</sup>。HAADF像では原子番号に依存したコントラストが得られるため、基板結晶ではGdとScの原子位置が、また薄膜内ではSrとRuの原子位置が明点として明瞭に観察されている。これより、基板と薄膜の界面は破線で示すScO<sub>2</sub>面であり、界面に平行方向の薄膜の格子間隔はGdScO<sub>3</sub>基板に整合していることが分かる。一方、ABF像では明視野像であるため、HAADF像と比較しコントラストは反転し、暗点が原子位置に対応

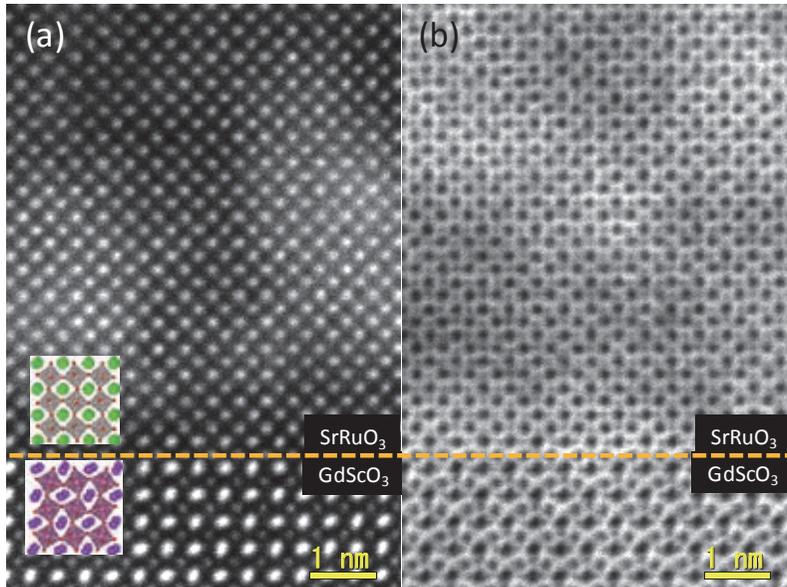


図1 GdScO<sub>3</sub> 基板にエピタキシャル成長した SrRuO<sub>3</sub> 薄膜  
(a)高角度円環暗視野 (HAADF) 像 (b)円環明視野 (ABF) 像

する。非常に弱いコントラストではあるものの、ABF 像では酸素原子位置も可視化されている。この画像から、酸素原子位置を数 pm の精度で決定する方法を構築し、基板および薄膜内の酸素八面体構造の連結角度を導出した。その結果、図2に示すように基板内の ScO<sub>6</sub> 八面体は互いに 156° の角度で連結しているのに対し、薄膜内の RuO<sub>6</sub> 八面体は界面からその角度が徐々に大きくなり、約 4 単位胞の距離を離れると 168° で一定になっていることが明らかになった。このような界面近傍における八面体連結角度の変化は、薄膜の基板に対する格子整合に起因する構造歪みを緩和するために生じているものである。酸素八面体の傾斜や歪みはペロブスカイト酸化物の物性を左右する重要な因子であるが、それが界面近傍の局所領域で決定できるようになったことは、今後の材料研究にとって強力なツールが生まれたと言っても過言ではない。

上述の例では原子の種類は像のコントラス

トにより決定されていたが、より直接的に元素分析を行うためには、電子分光法を組み合わせる必要がある。透過電子顕微鏡に組み込まれる代表的な分析法に電子エネルギー損失分光法 (EELS) がある。高速電子が試料に入射し透過する際、試料との非弾性散乱により一部の

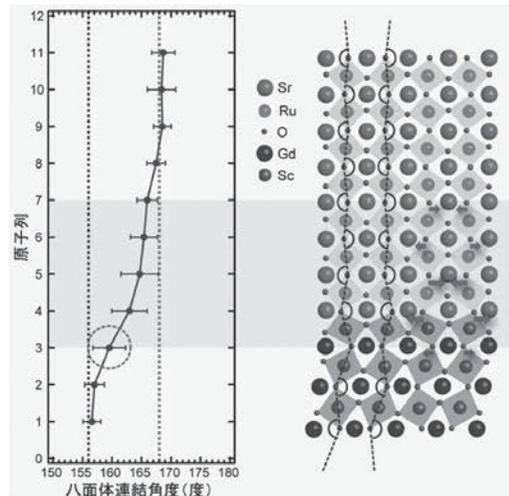


図2 SrRuO<sub>3</sub>/GdScO<sub>3</sub> の ABF 像から求められた酸素八面体連結角度の変化と界面構造モデル

電子はエネルギーを損失する。EELSでは、透過した電子の損失エネルギーを測定することにより元素分析を行う。特に、試料を構成する原子の内殻電子を励起する場合、それによる損失エネルギーは元素に固有の値であるため、損失エネルギーから容易に定性分析を行うことができる。さらに、特定元素を励起した非弾性散乱電子のみを選択し、その強度分布を2次的にマッピングすることで元素マップを構築することができる。特に、STEMにEELSを組み合わせた場合、電子ビームで走査される各点から内殻励起スペクトルを計測し、それぞれのスペクトルから元素信号強度を抽出しマップを構築する。このような手法は古くから知られていたが、原子分解能でそれを可能にするには、上述の球面収差補正技術の完成が必要であった。非弾性散乱確率は極めて小さいため（弾性散乱で

ある電子回折強度に比べ3桁以上小さい）、入射電子ビームとしては原子サイズに細く絞れると同時に、大きな電流量が要求され、そのためには球面収差補正が必要であった。2007年にSTEM-EELSによる原子分解能の元素マッピングが実現され<sup>7)</sup>、局所分析という分野が大きく進展した。

元素マッピング例としてSrTiO<sub>3</sub>とSrFeO<sub>2.5</sub>の界面を観察した結果を図3に示す。(a)はHAADF像である。2つの結晶を構成する元素のうち原子番号が一番大きな元素はSrであるため、HAADF像中ではSrが最も明るい点として現れているが、両方の結晶に共通して存在している。4つのSr原子サイトの中心にTiもしくはFeが配置しているが、TiとFeの原子番号は接近しているため、画像のコントラストだけからではどこが界面か特定できない。

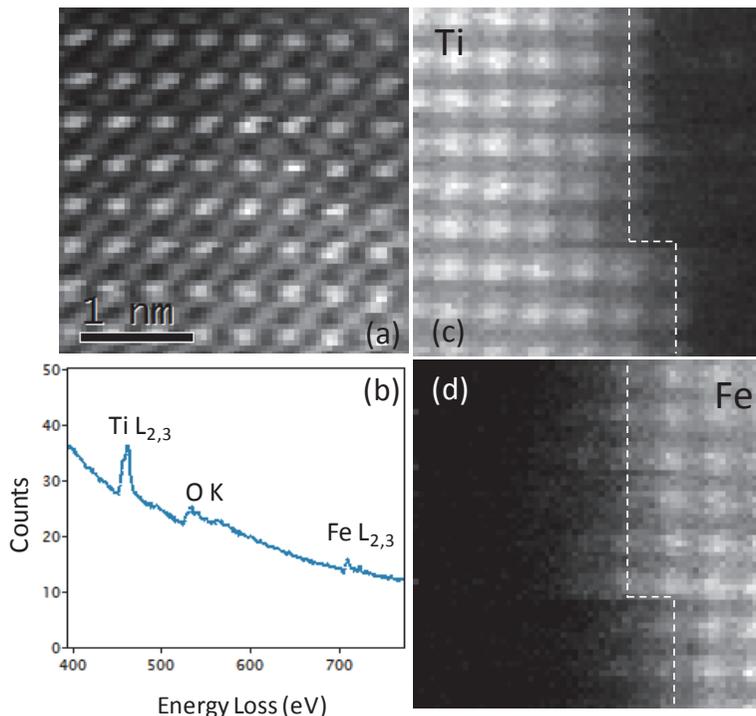


図3 (a)SrFeO<sub>2.5</sub>/SrTiO<sub>3</sub>界面のHAADF像 (b)電子エネルギー損失スペクトル (c)Tiマップ (d)Feマップ

この領域から測定したEELSスペクトルを(b)に示すが、スペクトルにはTi-L<sub>2,3</sub>殻、O-K殻、Fe-L<sub>2,3</sub>殻励起のピークが観察されている。電子走査する各点においてこのようなスペクトルを測定し、TiとFeの元素信号強度を抽出し、それぞれの強度分布をマップにしたのが(c)、(d)である。この2枚の元素マップから、界面の位置(破線)が明確に特定できると同時に、ステップ構造が存在していることも分かる。さらに、界面における元素分布は単原子レベルで急峻な分布にはなっておらず、TiとFeが僅かに相互拡散しており、特にFeのTiサイドへの拡散が顕著であることが分かる。

#### 4. 今後の展開

上に示した元素マッピングでも分かるように、原子分解能で元素の分布が可視化されるということは、まさにファインマンが予言していた「原子の位置を見ることによって化合物を分析できる」ことが実現したことを意味する。原子を観てその分析もできるようになった現在、次に目指すべき方向はどのあたりにあるのだろうか？

局所分析の目的には、元素の分析だけではなく結合状態を明らかにすることも含まれている。上述の例で言えば、遷移金属元素と酸素との結合状態を原子レベルで分析できれば究極の化学分析になると言える。EELSで測定される内殻電子励起スペクトルの吸収端近傍には、物質の非占有バンドの状態密度分布を反映した微細構造が現れる。それを解析することで化学結合状態について情報を得ることができる。このような微細構造を詳細に解析するためには、元素マッピングの場合に比べて、より高いエネルギー分解能が要求される。そのために、入射電子線のエネルギーを単色化するモノクロメータ

の開発が進展してきており、0.1eVの分解能でスペクトルを計測することが可能になってきた。しかし、モノクロメータを利用するとエネルギー分解能は向上するものの、入射電流量が低下するため、原子レベルの空間分解能でスペクトル計測を行い、その結果を2次元のマップにするには長時間の測定時間を要することになり、装置全体の安定性等が問題になってくる。現在までのところ、高エネルギー分解能のスペクトル情報を2次元に可視化した例はないが、0.9eVのエネルギー分解能で遷移金属酸化物中の結合状態の異なる酸素のマッピングには成功しているため<sup>8)</sup>、今後はより詳細な結合状態マップが可視化されることが期待される。

#### 参考文献

- 1) O. Scherzer, *J. Appl. Phys.* **20**, 20 (1949).
- 2) R. Feynman, “ファインマン物理学” 第4巻, p.116 (1965) (岩波書店)
- 3) N. Uyeda, T. Kobayashi, K. Ishizuka and Y. Fujiyoshi, *Chemica Scripta*, **14**, 47 (1978-79).
- 4) M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius and K. Urban, *Nature*, **392**, 768 (1998).
- 5) H. Sawada, F. Hosokawa, T. Kaneyama, T. Ishizawa, M. Terano, M. Kawazoe, T. Sannomiya, T. Tomita, Y. Kondo, T. Tanaka, Y. Oshima, Y. Tanishiro, N. Yamamoto and K. Takayanagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L568 (2007).
- 6) R. Aso, D. Kan, Y. Shimakawa and Hiroki Kurata, *Sci. Rep.* **3**, 2214 (2013).
- 7) K. Kimoto, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui, and K. Ishizuka, *Nature*, **450**, 702 (2007).

8) M. Haruta, K. Kurashima, T. Nagai, H. Komatsu, Y. Shimakawa, H. Kurata, and

K. Kimoto, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 163107 (2012).