

# 走査透過電子顕微鏡を用いた 電子線回折法による局所構造解析

## *Local Crystal Structure Analysis by Electron Diffraction Method Using Scanning Transmission Electron Microscopy*

尾崎 友厚\* 長谷川 泰則\*  
Tomoatsu Ozaki Yasunori Hasegawa

(2016年8月19日 受理)

キーワード：走査透過電子顕微鏡，STEM，電子線回折，電子回折パターン，結晶構造

### 1. はじめに

電子線回折法は電子の回折現象を利用した解析手法であり，一般的な透過型電子顕微鏡 (TEM) の標準的な機能として結晶構造解析に利用されている。電子線回折法では結晶の対称性を反映した電子回折パターンを観察し，そのパターンの解析によって格子定数の測定や結晶構造の解析が可能である。類似の技法である X 線回折測定と比較して，ごく少量の試料で測定が可能であること，TEM で高倍率の観察を行いながら測定箇所を選択でき，単結晶領域での測定が可能であるなどの利点がある。電子線回折法の詳細は TEM や電子線回折の専門書に詳しく書かれているので，そちらを参照していただきたい<sup>1-3)</sup>。

産技研では平成 28 年現在，球面収差補正装置を搭載した走査透過電子顕微鏡 (STEM)，HD-2700 (日立ハイテク社製) を保有している (図 1)。この HD-2700 は STEM 専用機であり，TEM としての機能は備わっていないが，STEM 専用機においてもディフラクションカメラ (D カメラと略す) を用いて電子回折パターンの観察を行うことは可能である。しかし，電子回折パターンに対応した電子線の照射領域が分からない，取得した電子回折パターンに対してカメラ長情報が与えられていない，などの不便な点がある。そもそも STEM 専用機は一般的な TEM と比較すると，そのレ

ンズ系の構成から構造的に電子線回折での利用に不利である。図 2 は一般的な TEM と STEM 専用機 (HD-2700) のレンズ系の構造の概略図である。TEM との大きな違いは，観察試料の下に位置する中間レンズが STEM 専用機には存在しない点である。一般的な TEM では試料を透過した並行電子線を中間レンズによって拡大縮小し，蛍光板に像を投影することで結像する。しかしながら，STEM では集束した細い電子プローブをスキャンコイルによって走査し，透過電子を試料下部の検出器で捉えることで走査像を取得する。そのため，STEM 専用機では透過電子を結像するための中間レンズに相当するレンズが存在しない。TEM では試料位置より下の中間レンズを利用することで，照射系レンズを操作せずに実像の観察条件を維持したまま実像と回折パターンの切り替えや電子線回折の調



図 1 HD-2700 装置

\* 化学環境科

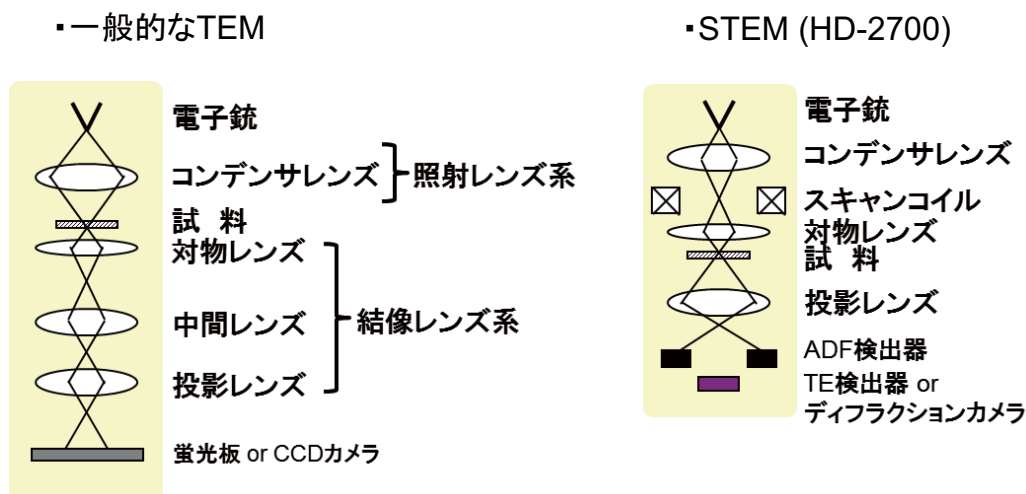


図2 一般的なTEMとSTEMのレンズ系の比較

整を行っている。一方、STEM専用機は中間レンズを持たないため、実像の観察条件を変えずに電子線回折の条件を調整することは困難である。また、レンズの数がTEMよりも少ないため、STEM専用機の取り扱うことができる電子線回折の測定条件は大きく制限される。TEMと比較して電子線回折の調整が難しく、制約が厳しいことは事実だが、STEM専用機の電子回折法においても事前の校正を十分に行い、解析に必要な情報を補足することで、電子回折パターンの定性的な観察だけでなく、格子定数の測定などの定量的な解析もある程度可能となる。

本報告では、STEM専用機であるHD-2700で局所的な結晶構造解析を実施するために、STEM専用機での電子線回折パターンに対応する電子プローブの照射範囲の確認と、Dカメラ上の電子回折パターンのカメラ長を事前の校正情報として得た。以下にこのセットアップの手順を紹介する。

## 2. 電子線照射範囲の確認

前項で述べたようにSTEM専用機では照射系を固定したまま、電子線回折を調整することは不可能であり、照射系のレンズ電流を調整すると電子線の照射位置や照射範囲は大きく変動する。そのため、電子回折パターンに対応する電子線照射範囲の情報を取得するには、あらかじめDカメラに電子回折パターンを形成するレンズ電流を選んで固定しておく必要がある。今回、校正に用いる電子線回折のレンズ電流としてHD-2700標準のNanoDiffモードの初期レンズ電流値を選び、以降、特に記述が無い限りこのレンズ電流値に固定して実験を行った。

通常、STEMでは点分析モードを用いてSTEM像上で指定した位置での電子回折パターンを取得できるが、STEM検出器から得られる像は、あくまで走査像であるため、電子回折パターンに対応する電子プローブ単独の照射位置の像をSTEM検出器から取得することはできない。しかし、STEMは検出器位置に像面を結んでいないだけで、その光学系には電子プローブに対応する照射位置での像の情報が含まれている。そこで、Dカメラ上の透過スポットを投影レンズを用いて拡大し、Dカメラ上に照射位置の像を結像することで電子プローブの照射位置の像を取得することを試みた。ここで、投影レンズは最下段に配置されている電磁レンズであり、試料位置よりも下に配置されているため、レンズ電流調整による試料照射位置に与える影響は小さい。また、この時にDカメラ上で観察される像は、使用するレンズこそ異なるが通常のTEMの明視野像に相当するものに他ならない。

以上のように、HD-2700標準のNanoDiffモードでの照射範囲を示す像を撮影した(図3)。当然、Dカメラで撮影した像は倍率が校正されておらず、長さ情報を持たない。そこで、照射範囲周辺を高角環状暗視野(HAADF)法で撮影し、その像と比較することで長さ情報を追加した(観察試料に倍率校正に用いられるグレーティングレプリカ等を利用すれば、Dカメラで撮影した像から直接照射範囲を測定することもできる)。それぞれの可動絞りについて照射範囲を測定した結果、電子プローブの照射範囲直径はそれぞれ20~130nmであることが確認された。また、点分析モードで指定したSTEM像上の位置に対して、Dカメラで得られた実際の照射位置はほとんどずれていないことも確認された。

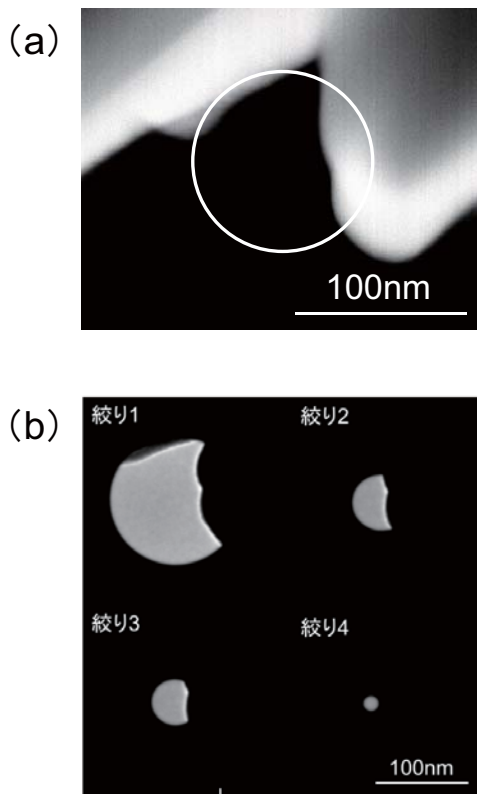


図3 (a) 長さ参照用の HAADF 像  
(b) D カメラで撮影した明視野像

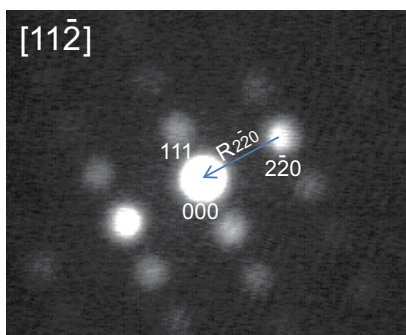


図4 STEM を用いて撮影した金の単結晶パターン

### 3. カメラ定数の測定

D カメラで撮影する電子回折パターンのカメラ長情報を取得するため、標準試料としてよく用いられる金蒸着微粒子の電子回折パターンを撮影した。図4は電子プローブの照射範囲を単粒子に制限し、金の単結晶パターンを撮影したものである。試料として用いた金の結晶構造は面心立方 (FCC) 構造として既知であり、撮影した電子回折パターンの形状から  $[11\bar{2}]$  入射と判断できるため、電子回折パターンは FCC 構造の  $[11\bar{2}]$  入射として指数付けしている。

電子回折パターンから面間隔 (格子定数) を求める際に、(1) 式で示されるカメラ定数の関係式が使用される。

$$L \cdot \lambda = d \cdot R \quad \dots (1)$$

L : カメラ長,  $\lambda$  : 電子線の波長,

d : 面間隔, R : 透過波から回折波への距離

レンズ電流ならびに加速電圧を固定した条件では、L,  $\lambda$  は一定であるため、 $L \cdot \lambda$  はカメラ定数と呼ばれる装置固有の値となる (厳密には、レンズ電流のヒステリシスや電子線のコンディションで僅かに変動する)。ここで測定した金は既知の結晶構造であることから d は計算で求めることができ、さらに、撮影した電子回折パターンの長さを測定することによって R も求めることができる。その結果、カメラ定数  $L \cdot \lambda$  の値は計算で求められる。図4の例では透過波である 000 から回折波  $2\bar{2}0$  までの距離を  $R_{220}$  とすると、金の面間隔  $d_{220}$  は 0.1443 nm であり、これらの積  $d_{220} \cdot R_{220}$  が観察した条件でのカメラ定数となる。

求めたカメラ定数はレンズ電流、加速電圧を変えない限り一定であるため、未知の試料に対しても電子回

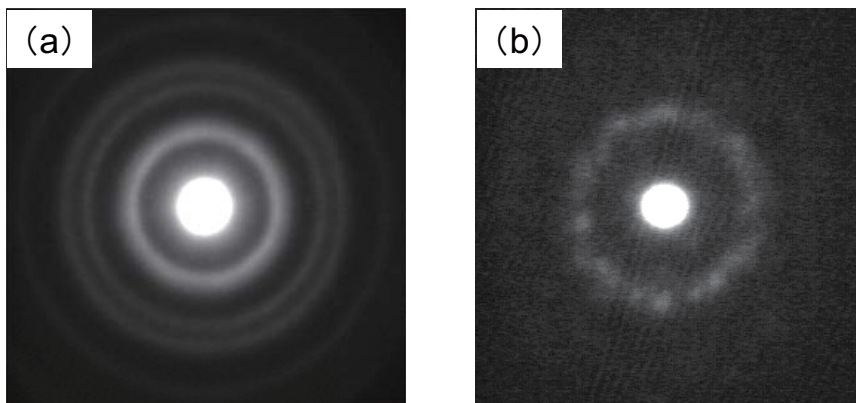


図5 (a) 照射領域を広くした電子回折パターン  
(b) 照射領域を数 nm に絞った電子回折パターン

折パターンを撮影し、写真から  $R$  を測定することで、金の電子回折パターンから求めたカメラ定数を用いて (1) 式から未知試料の面間隔  $d$  を求めることができる。紹介した照射範囲の確認方法やカメラ定数の測定方法は標準の NanoDiff モードでの電子線回折に限らず、通常の制限視野回折に近い照射領域を広げた条件や照射領域を数 nm 以下に絞った条件など、レンズ電流を調整した条件においても同様の手順で適応可能である (図 5)。

#### 4. おわりに

STEM 専用機である HD-2700 を用いた電子線回折法で局所的な結晶構造解析を行うため、電子回折パターンに対応する電子線の照射範囲の確認方法と、D カメラ上の電子回折パターンのカメラ長情報の取得方

法を紹介した。電子線回折法は、HAADF 法や高分解能像などの実像観察では得られない定量的な情報が得られるだけでなく、STEM 観察で得られた微細組織写真に対して局所的な結晶構造情報を補足する面からも有効な解析手法である。電子線回折が TEM では広く利用されているように、STEM 専用機である HD-2700 においても様々な材料の解析に利用されることを期待したい。

#### 参考文献

- 1) 坂 公恭：結晶電子顕微鏡学 — 材料研究者のための —, 内田老鶴圃 (1997)
- 2) 今野 豊彦：物質からの回折と結像 — 透過電子顕微鏡法の基礎 —, 共立出版 (2003)
- 3) 田中 通義, 寺内 正己, 津田 健治：やさしい電子回折と初等結晶学, 共立出版 (2014)