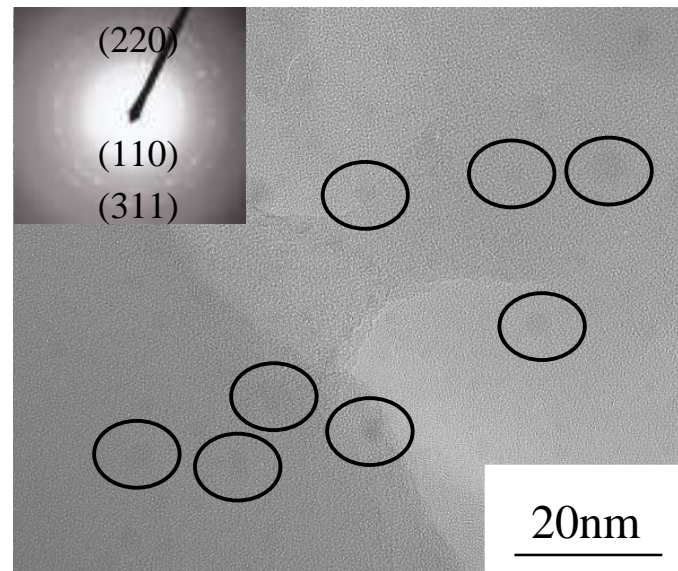


電子顕微鏡と微構造解析

第二回 TEM(透過型電子顕微鏡, Transmission Electron Microscope)、AFM、STM

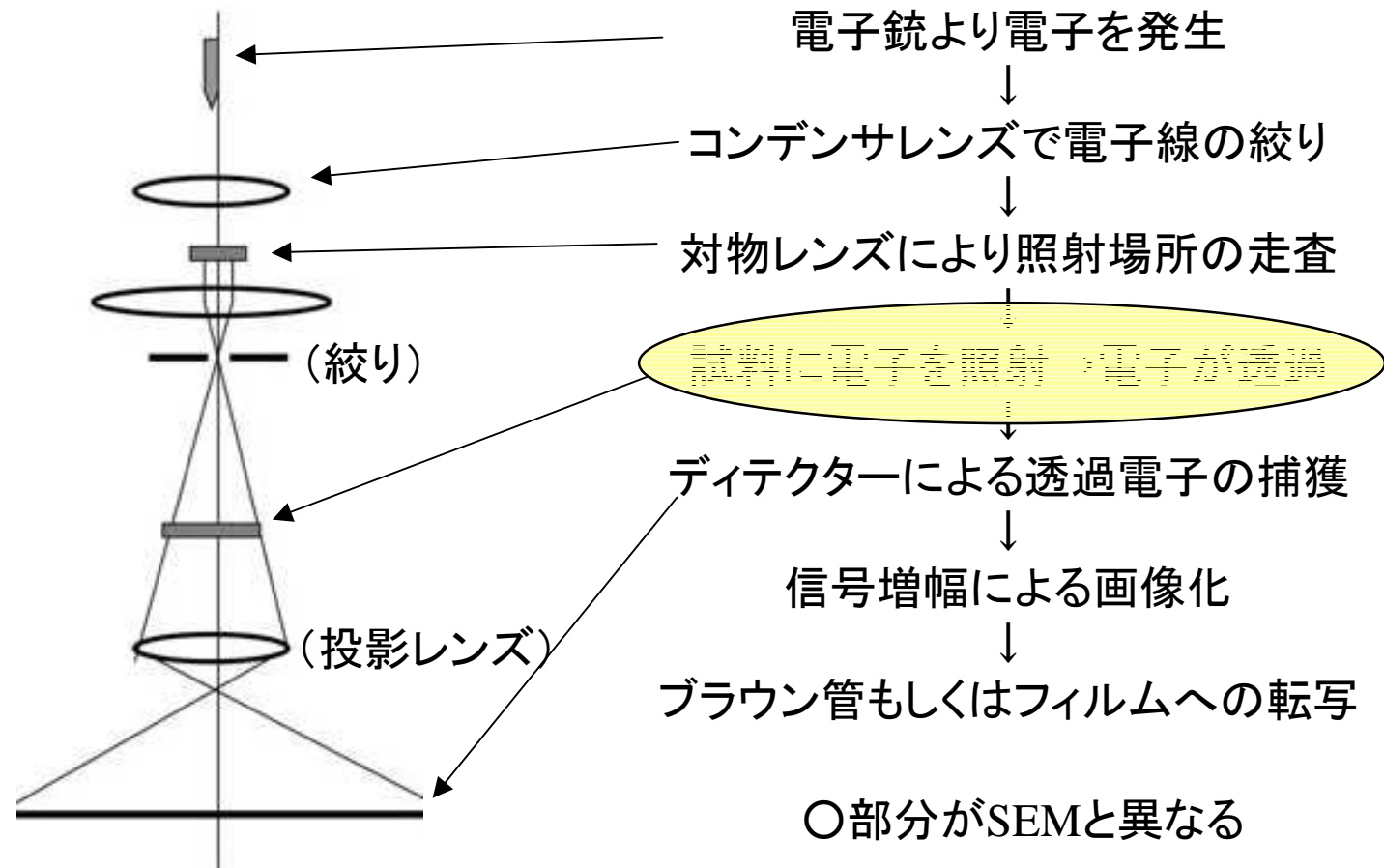


JEOL JEM3100F



Siナノ粒子/SiO粒子のTEM像
(左上:電子線回折像)

TEMの装置構造と原理 ～基本的にはSEMと同じ～



電子銃と顕微鏡の分解能

熱電子銃

(thermionic gun)

- W

GTEMではもっとも一般的なフィラメント

- LaB_6

Wフィラメントの約10倍の輝度, 約20倍の寿命

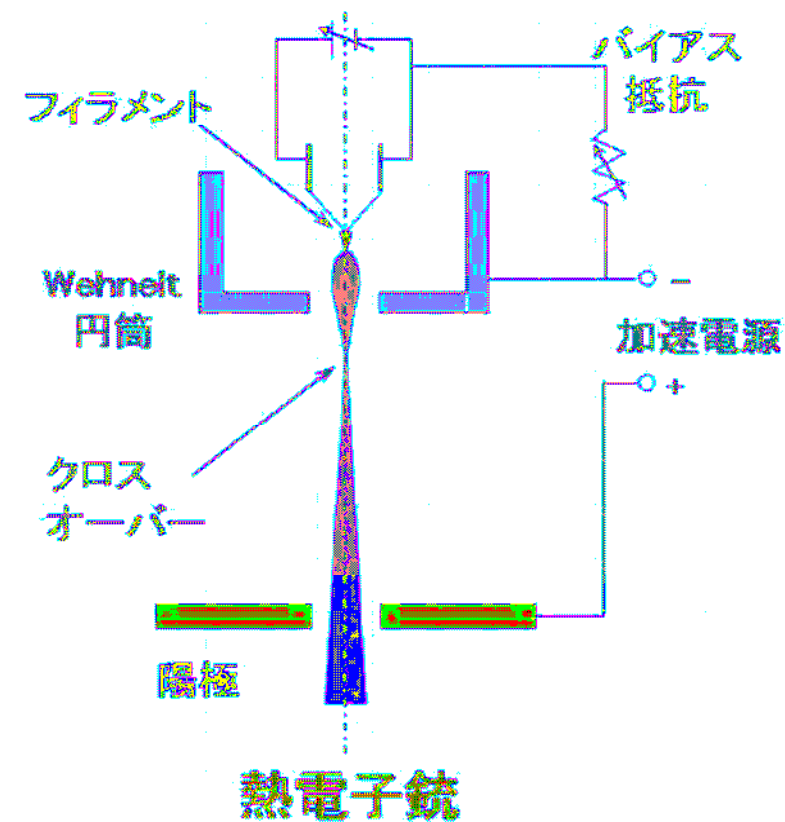
電界放出型電子銃

(field-emission gun)

LaB_6 フィラメントの100~1000倍の輝度

サブnmオーダーのビーム径を実現

高い分解能を可能とする

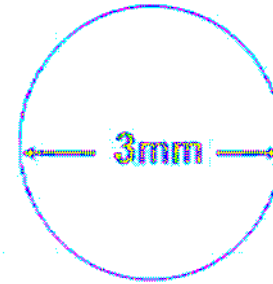
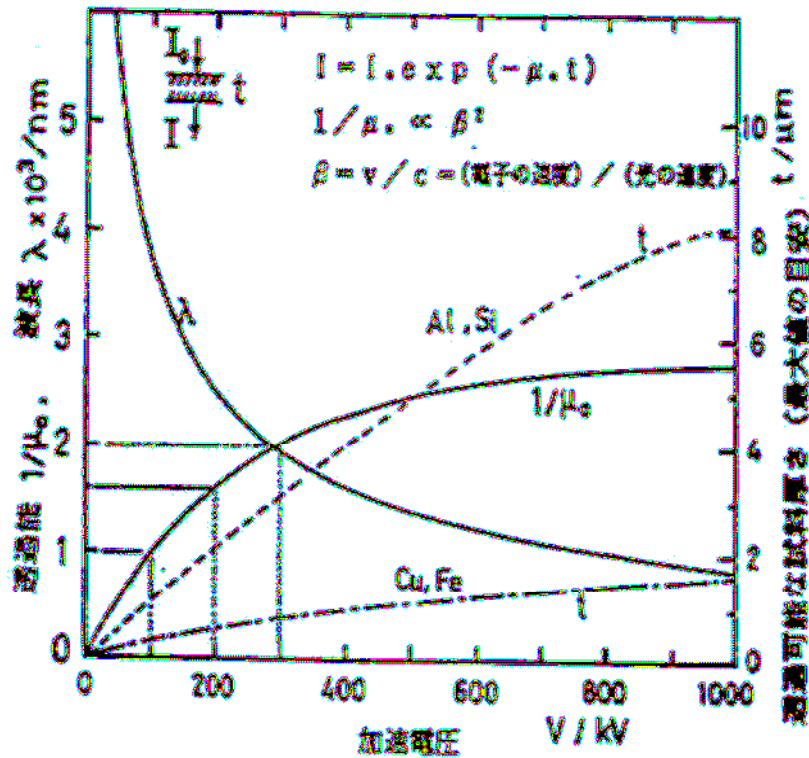


透過型電子顕微鏡(TEM)と 走査型電子顕微鏡(SEM)の違い

SEM: 二次電子(反射電子なども可能)
試料表面を観察する。

TEM: 透過電子
電子が透過する必要がある
→ 対象試料が薄いということ
試料そのものを観察する。

試料の準備



○ 直径 3mm のディスク状

○ 膜厚 300nm 以下の薄膜

厚さがとにかく薄い試料でなければ、電子が透過しないため×！

明視野像

透過波およびいろいろな回折波
が混在した状態では波の干渉の
ため十分なコントラストが得ら
れない



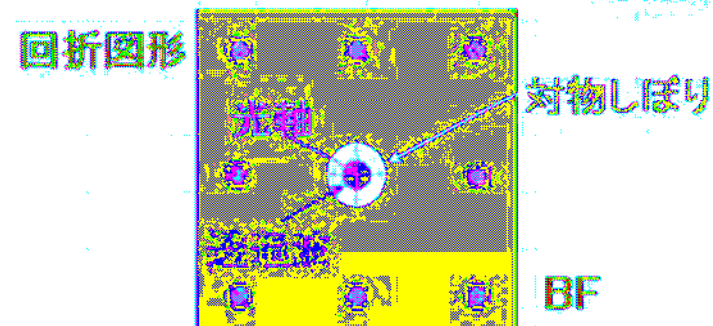
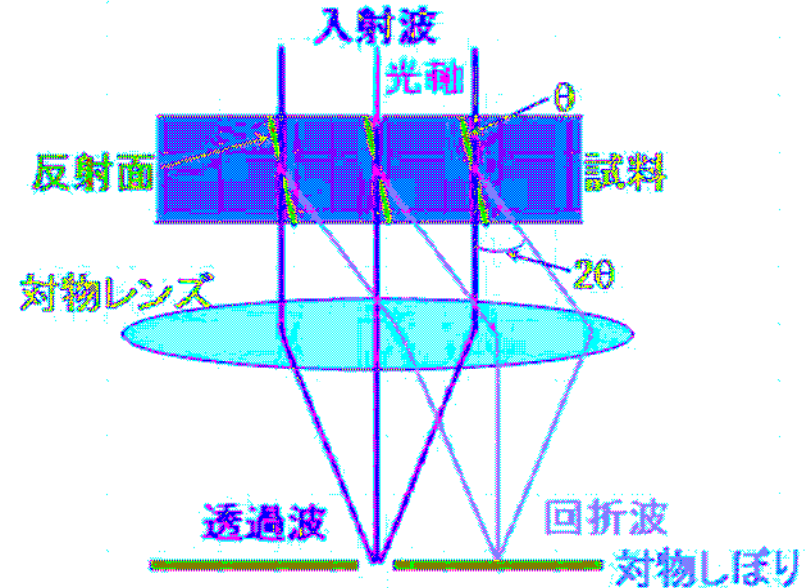
透過波や各回折波を抽出する



後焦点面での波の交わりを対物
しぼりにより抽出する

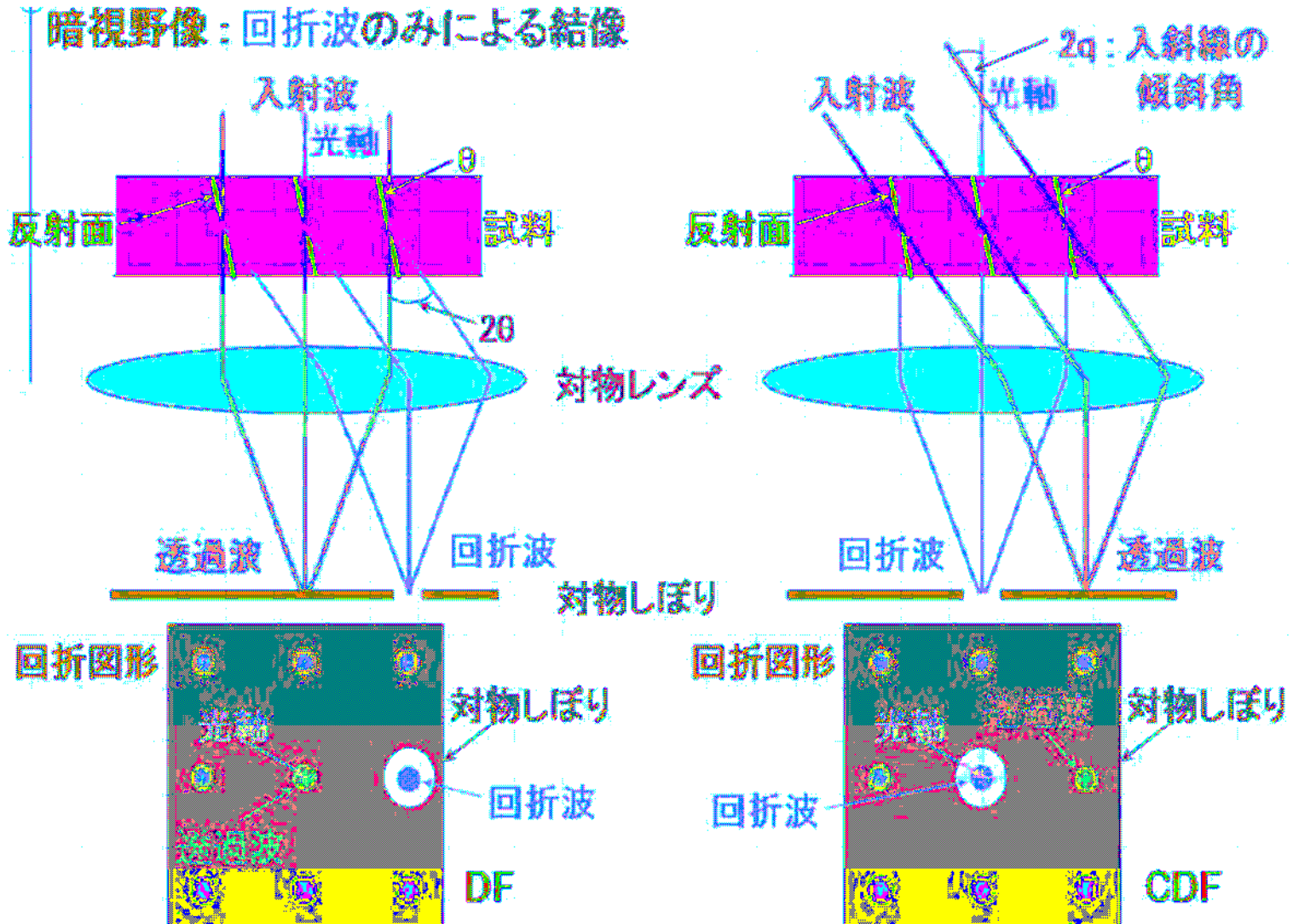
- 透過波のみによる結像
: 明視野像
- 一つの回折波のみによる結像
: 暗視野像

明視野像：透過波のみによる結像



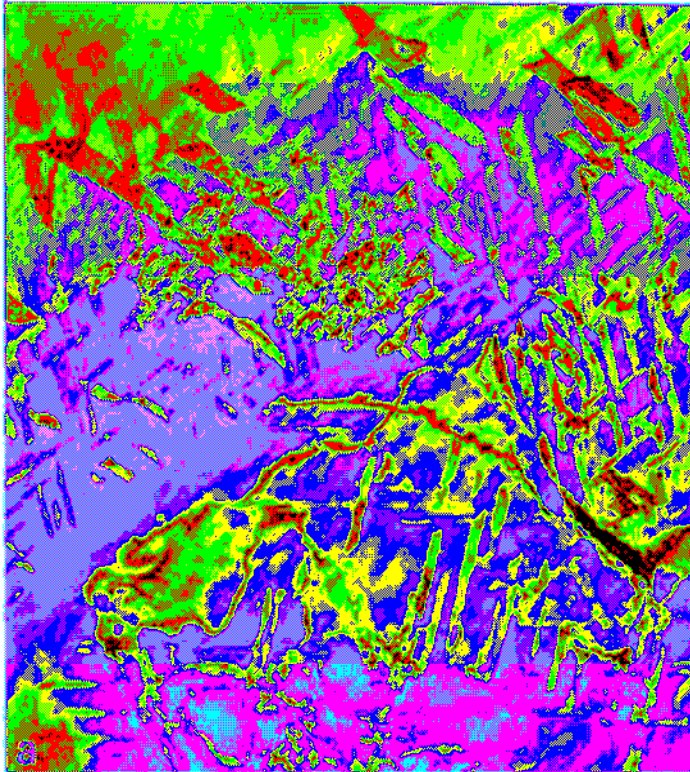
一般には、明視野像で評価する事がほとんど

暗視野像

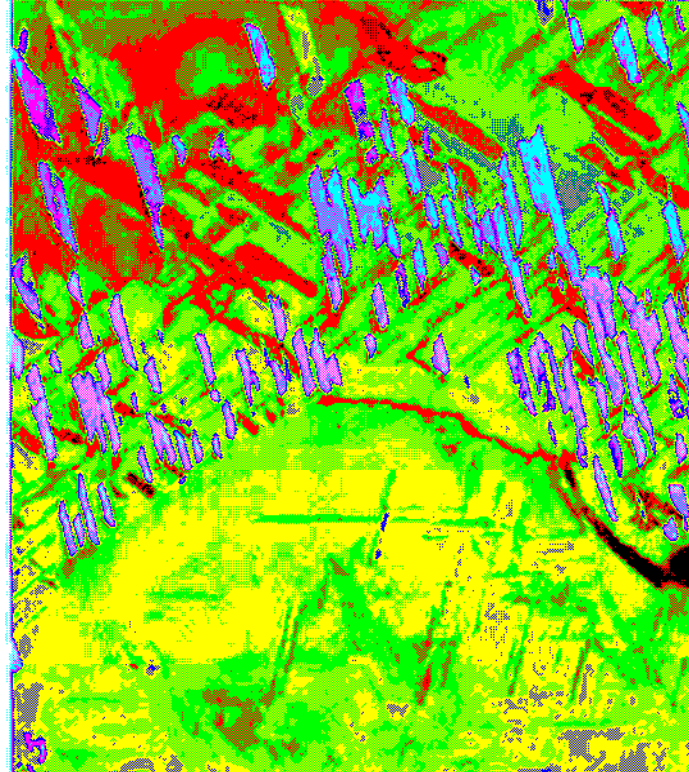


明視野像と暗視野像の実例

明視野像：透過波のみによる結像



暗視野像：回折波のみによる結像



Al-Cu合金中の析出物

どのように結像されるか

明視野像

SEMとは異なり、試料の「厚い部分」は電子が透過しにくいいため暗くなり、試料が「薄い部分」は明るくなる。試料が重なっている(例えば粒子と粒子が重なっている)場合は、電子が透過しにくいいため暗く映る。

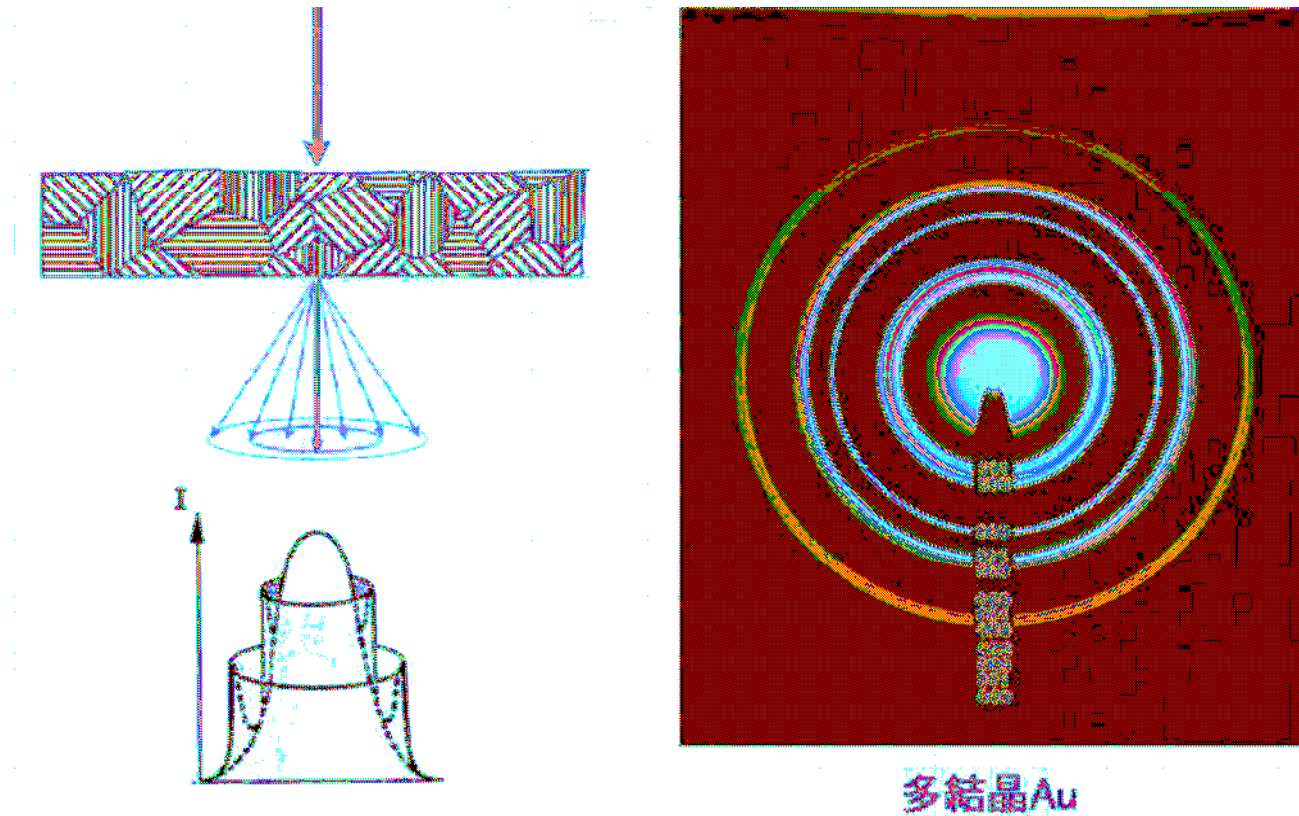
暗視野像

回折が起こる部分が明るくなり、それ以外は暗く映る。

電子線回折を併用した試料の同定

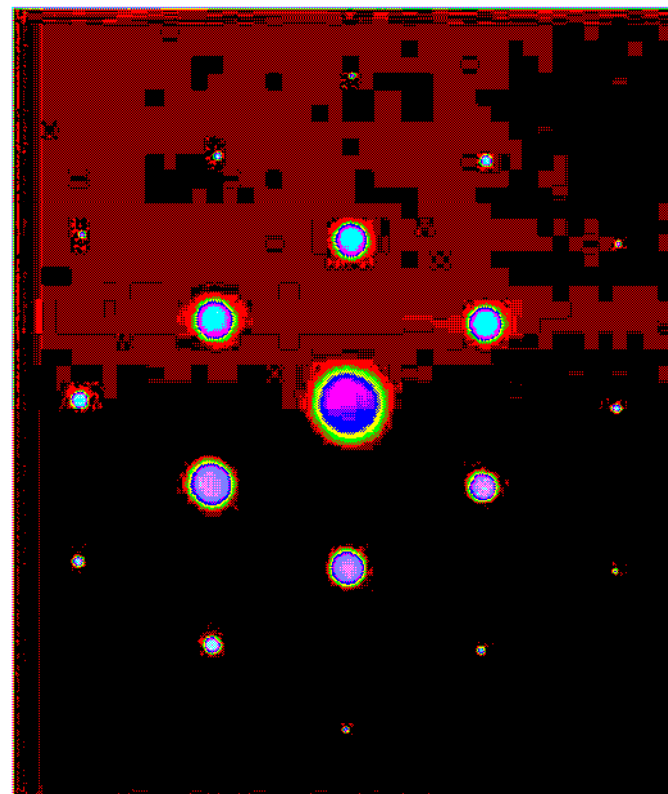
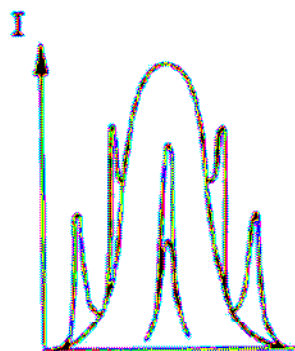
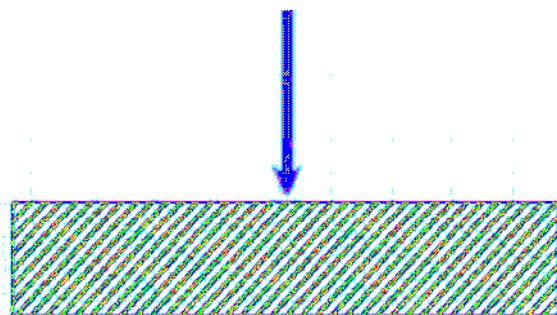
電子線は、結晶などで回折が起こる場合は、XRDと同様に回折パターンが現れる。この現象を利用して、試料中の結晶相を同定出来る。

電子線回折像(多結晶)



右図が電子線回折像。XRDと同様に(100)...などのように、 d 値の大きい部分から順に内側から外側へと回折が現れる。

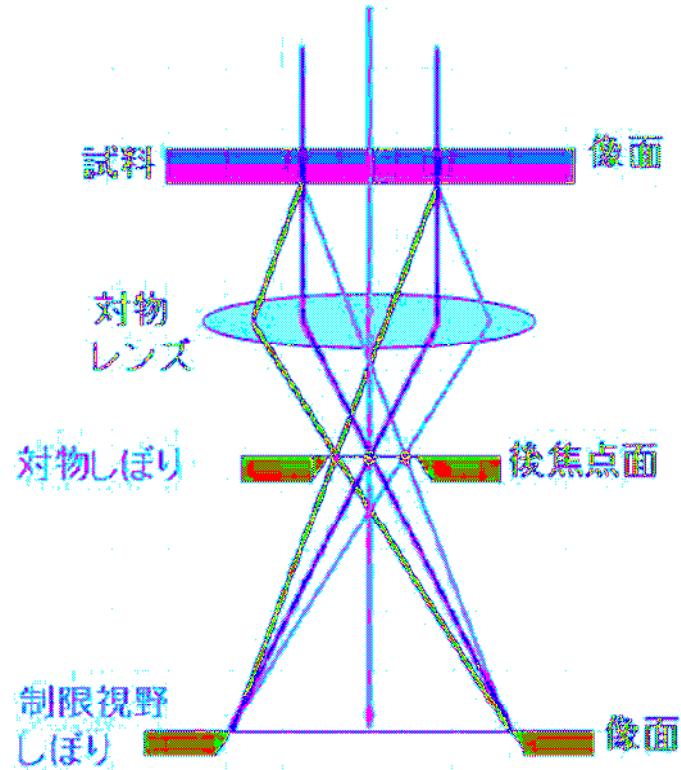
電子線回折像(単結晶)



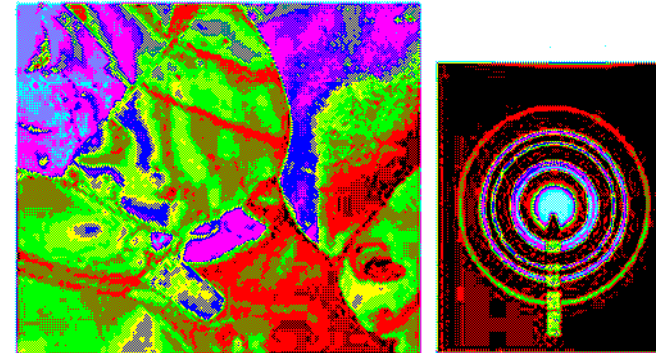
単結晶Al

中心からそれぞれの格子点に対応した回折点が見れる。

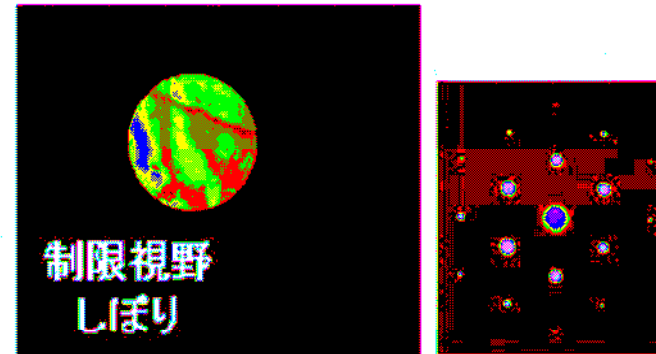
制限視野回折法



制限視野しほりを利用して平行
ビームを保ったまま微小組織の
回折図形を得ることができる

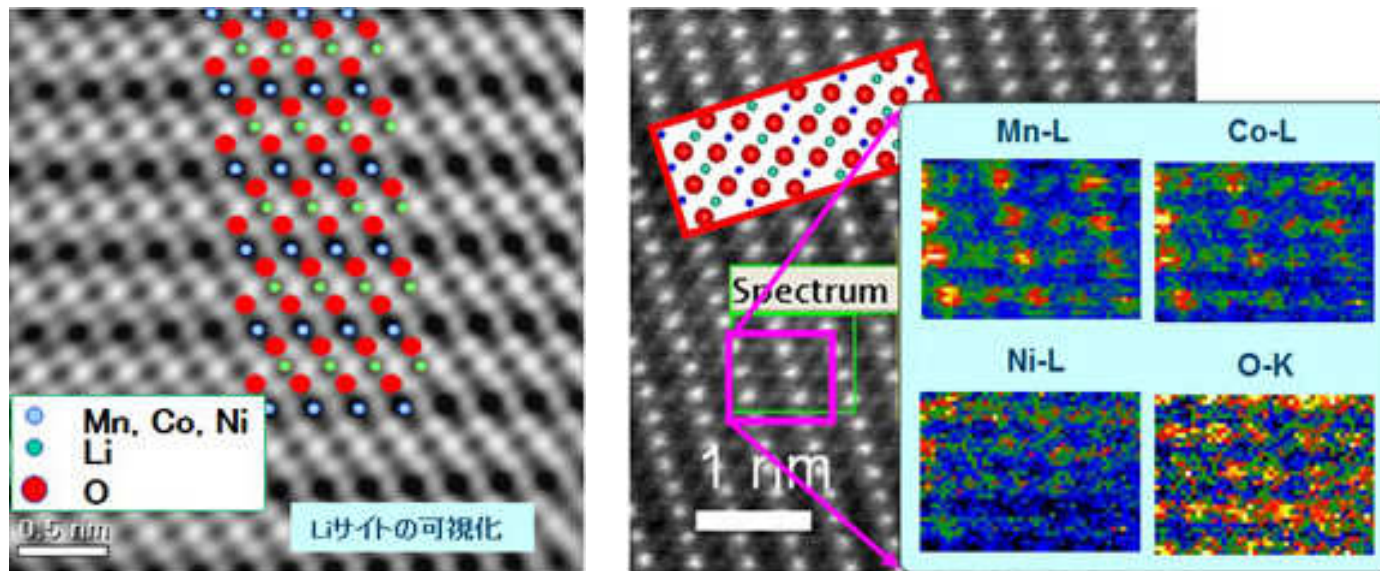


↓ 制限視野しほり挿入



特定の粒子(微小部分では単結晶になっている粒子)について、
視野を制限する事で組織を特定する事が出来る。

高分解能電子顕微鏡による 格子像観察および元素同定



$\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ における各元素の格子像
左はEDX(SEMにて説明済み)による元素同定
(本実験では電子線を0.1nm以下に収束させている)

TEM観察の問題点

1. 極めて微少部分だけを観察しているため、観察視野だけが全てではない
→試料のほとんどは観察されていないことを念頭に。
2. 透過像は3次元の物質を2次元に投影している
→解釈を慎重にしなければならない。物質は交わっていない。
3. 電子線照射による損傷
→電子線により試料は損傷を受ける。時には結晶化する事もある。測定中に異なる組織になることもあるため、測定・撮影は速やかに。

透過型電子顕微鏡 まとめ

原理はSEMと同じであるが、かなり微小領域まで観察出来る。倍率を上げれば良い、という訳ではないが、格子像や原子一つ一つの配列も観察出来るため、微構造に対してかなり有効な観察手段と言える。

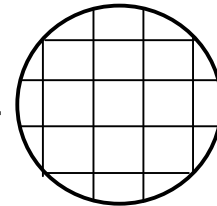
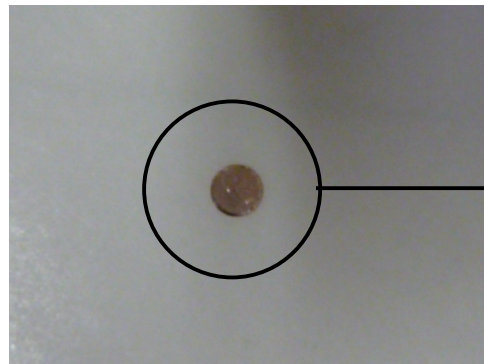
高真空下での測定であるため、扱いが難しい。試料が十分に乾燥していないと、試料から放出される水などによって像がぼやける、などあり、使いこなすには熟練を要する。

TEMによる実際の観察

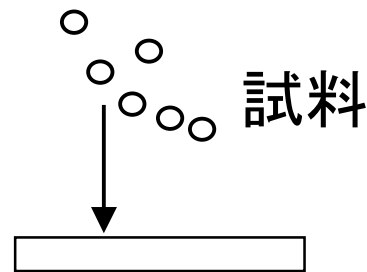


出雲キャンパスにある透過型電子顕微鏡
TOPCOM

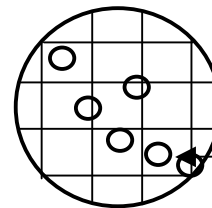
試料のホルダーへの装着



銅製のグリッドと呼ばれるホルダー
このホルダーにゼラチン膜があり、
この膜上に試料を付着させる



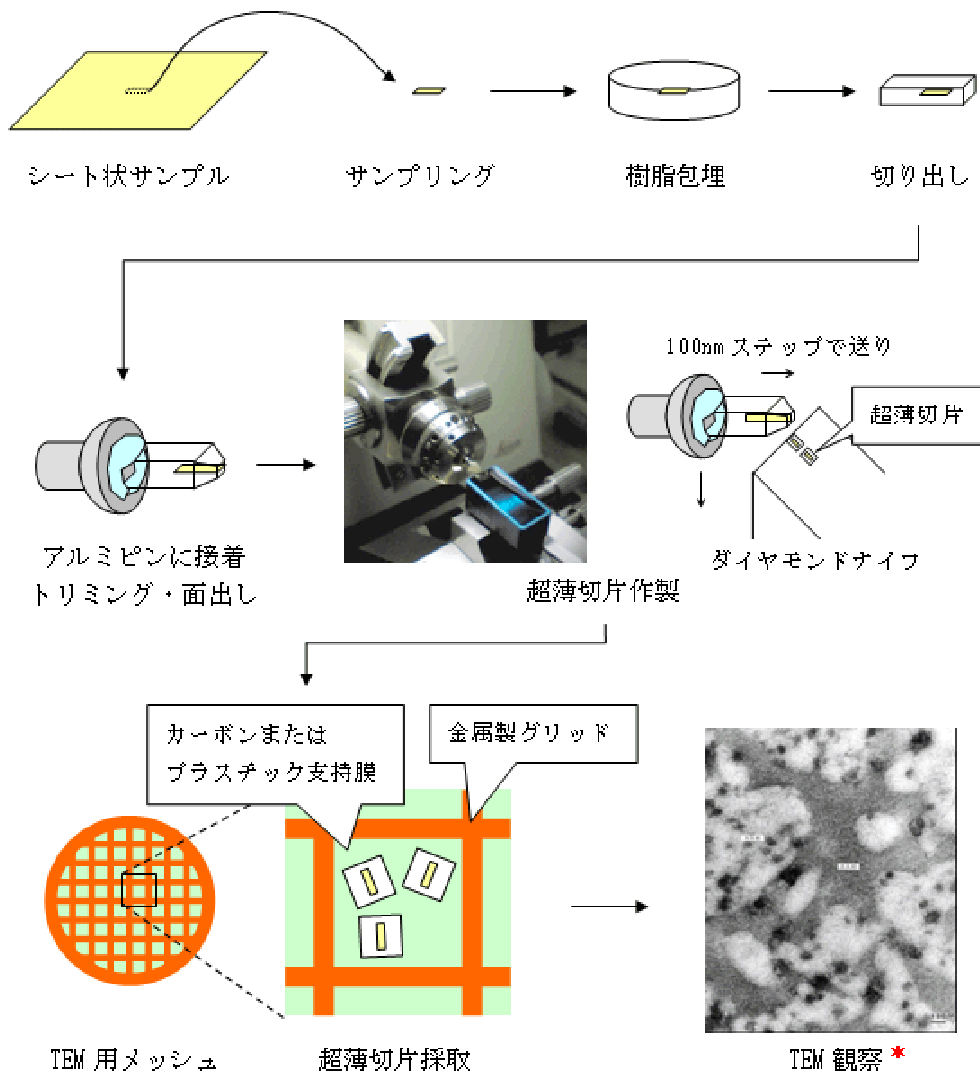
グリッド



試料が分子間力で付着
(意外と付着力は強い)

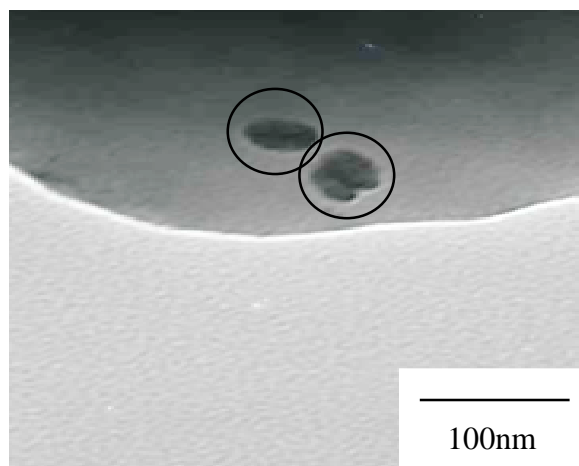
試料の観察

生物学・医学系研究の場合



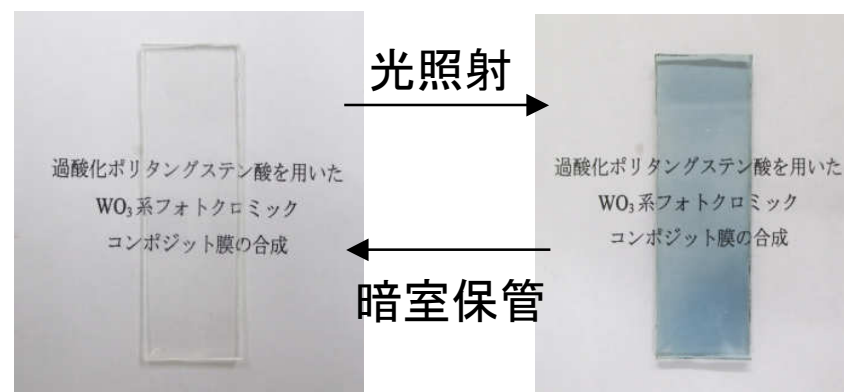
電子を透過する程度の薄い試料を作製する必要があるため、切り出しや研磨をする必要がある。

実際のTEM観察1 (セラミックス2研究室により実施)



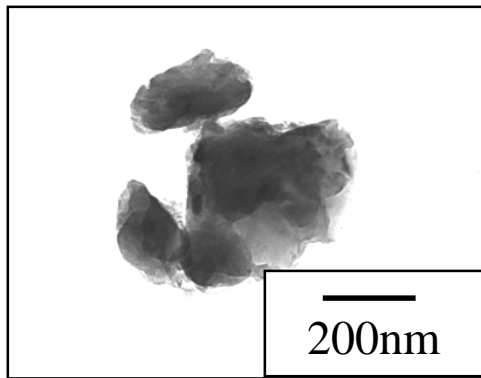
フォトクロミックを示すコンポジット膜のTEM観察
○部分に数十nmオーダーの微粒子が観察される。
樹脂(C)中にタングステンがあるため、タングステンが黒く見える。

参考 WO₃系フォトクロミック膜



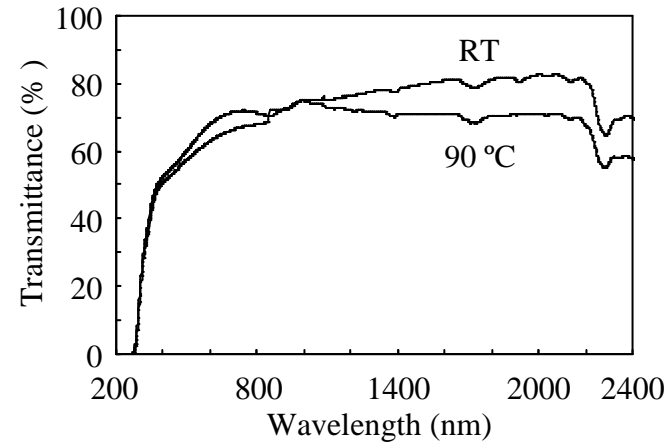
フォトクロミックを示すためには、左図のように膜中にWO₃粒子がナノオーダーで分散している必要があり、TEMでしか確認出来ない。

実際のTEM観察2 (セラミックス2研究室により実施)



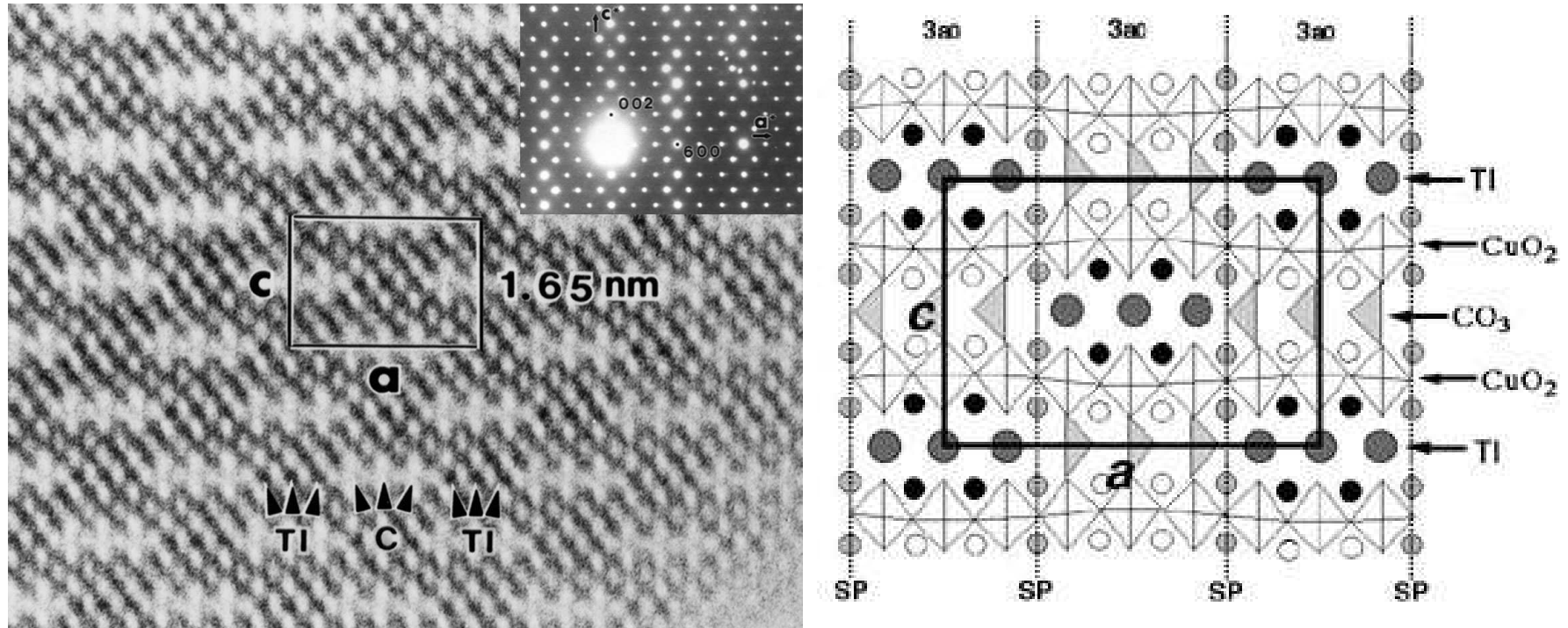
VO₂ナノ粒子のTEM写真
~100nm程度の粒子が観察されている

参考 サーモクロミックVO₂膜



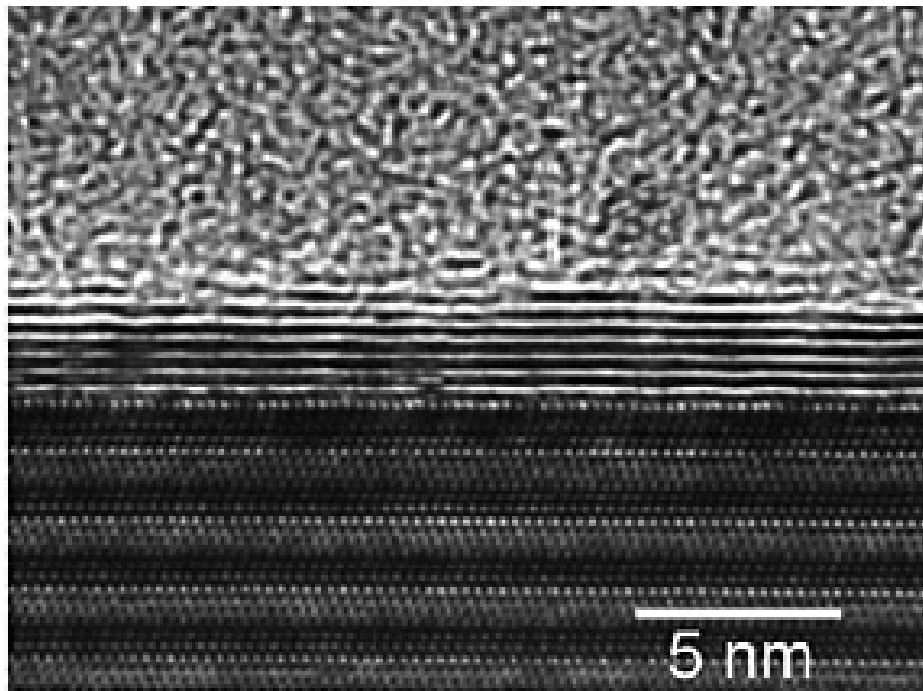
VO₂ナノ粒子を樹脂中に分散させる事で、高温(夏)では赤外線を反射し、低温(冬)では赤外線を透過させる材料を合成出来る。
同様にナノ粒子はTEMでしか観察出来ない。

実際のTEM観察3 NIMSにより観察



タリウム系炭酸塩超伝導体の高分解能TEM写真
それぞれの格子(原子像)が見られる

実際のTEM観察4 単結晶6H-SiC上のグラフェン膜、断面図



アモルファス層

グラフェン層
6~7層の単結晶相

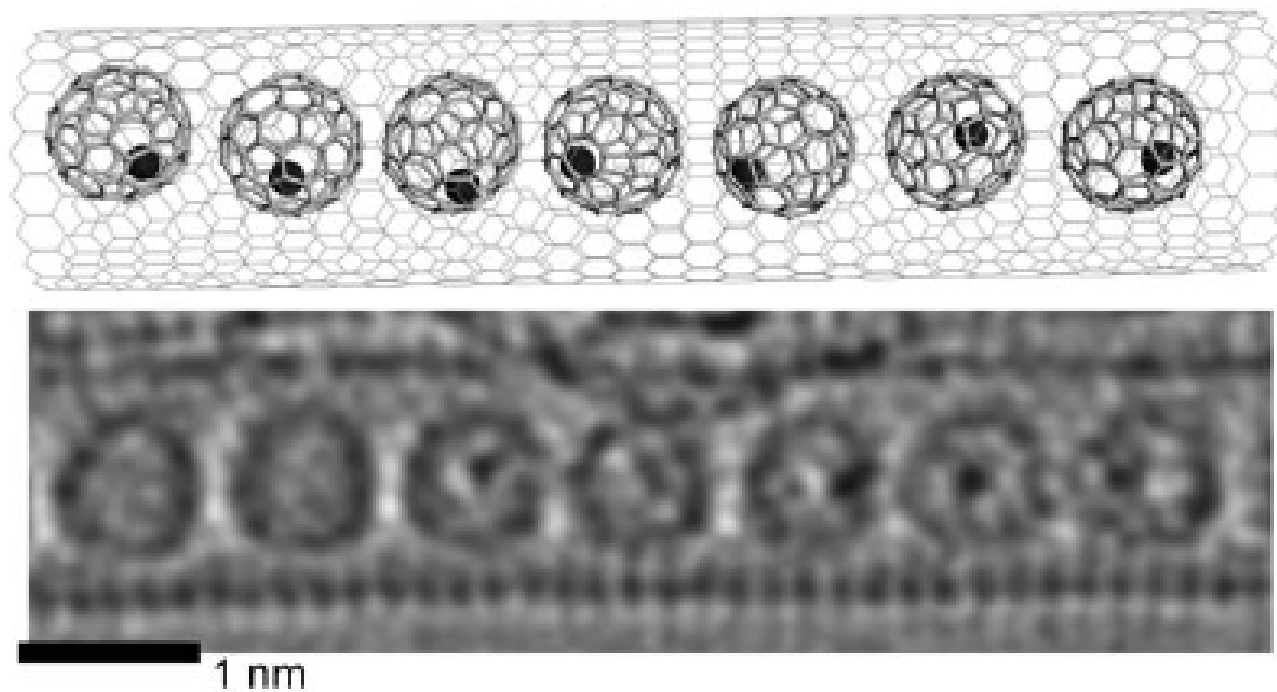
基板

G-layer

6H-SiC

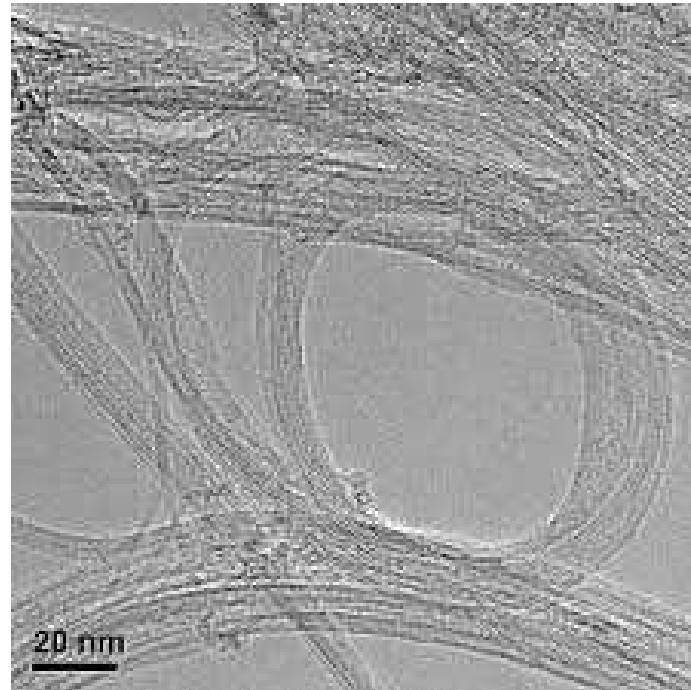
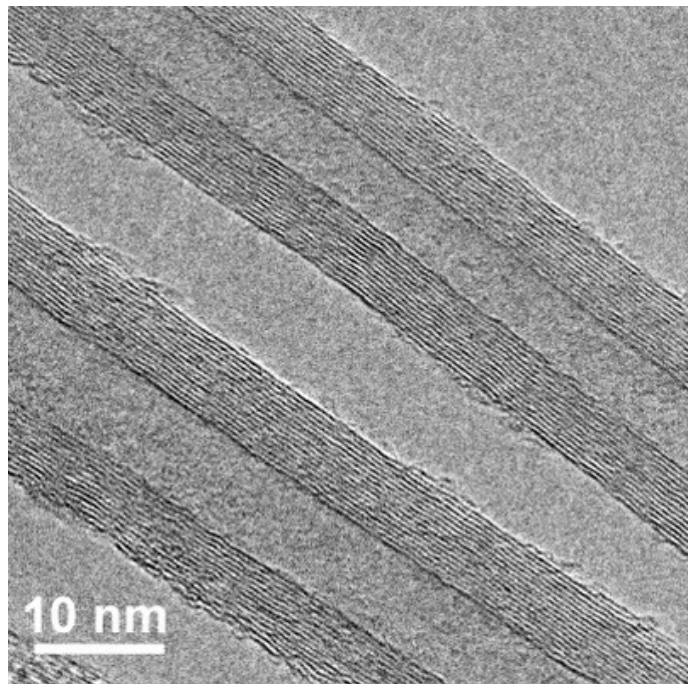
5 nm

実際のTEM観察5 フラーレン(C₆₀)



下、フラーレンにディスプロジウムが包埋された試料のTEM像
(上はそのスケッチ)

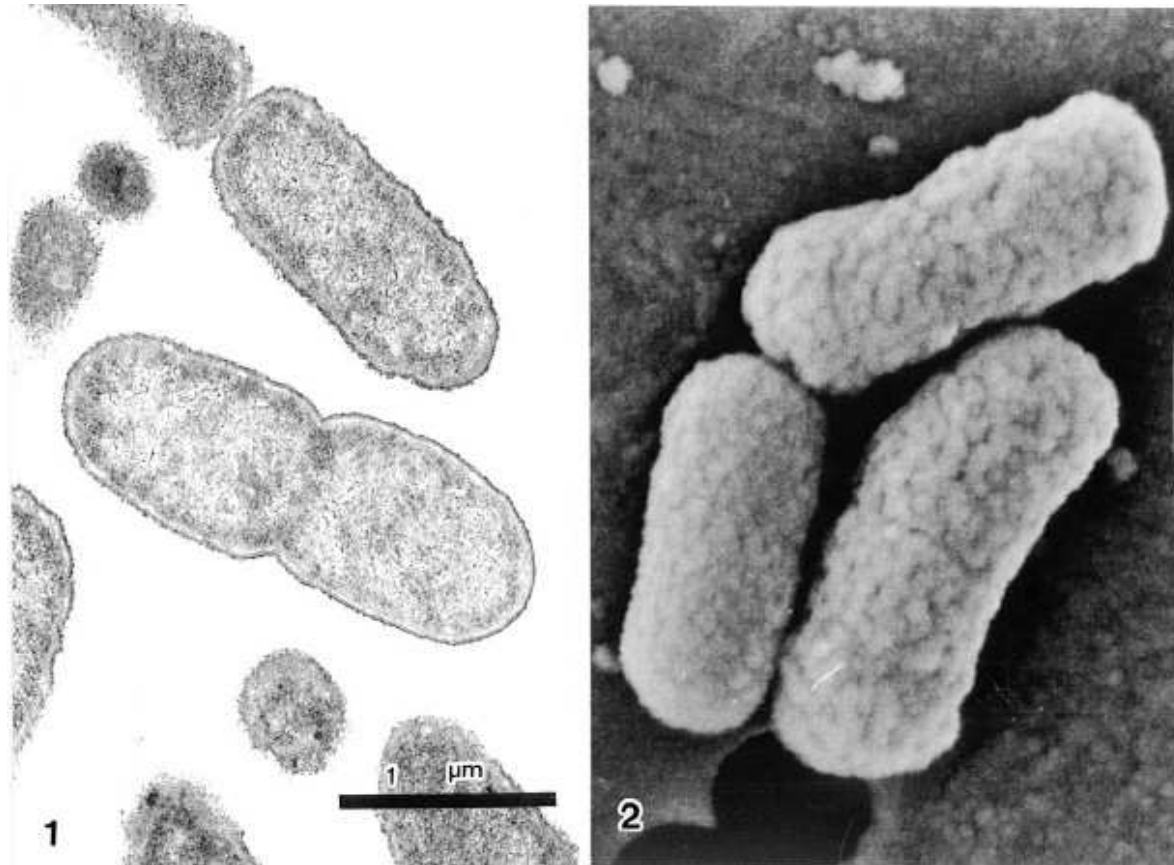
実際のTEM観察6 カーボンナノチューブ(CNT)



炭素がC60に近い結合状態で繊維状につながっている試料。

実際のTEM観察7

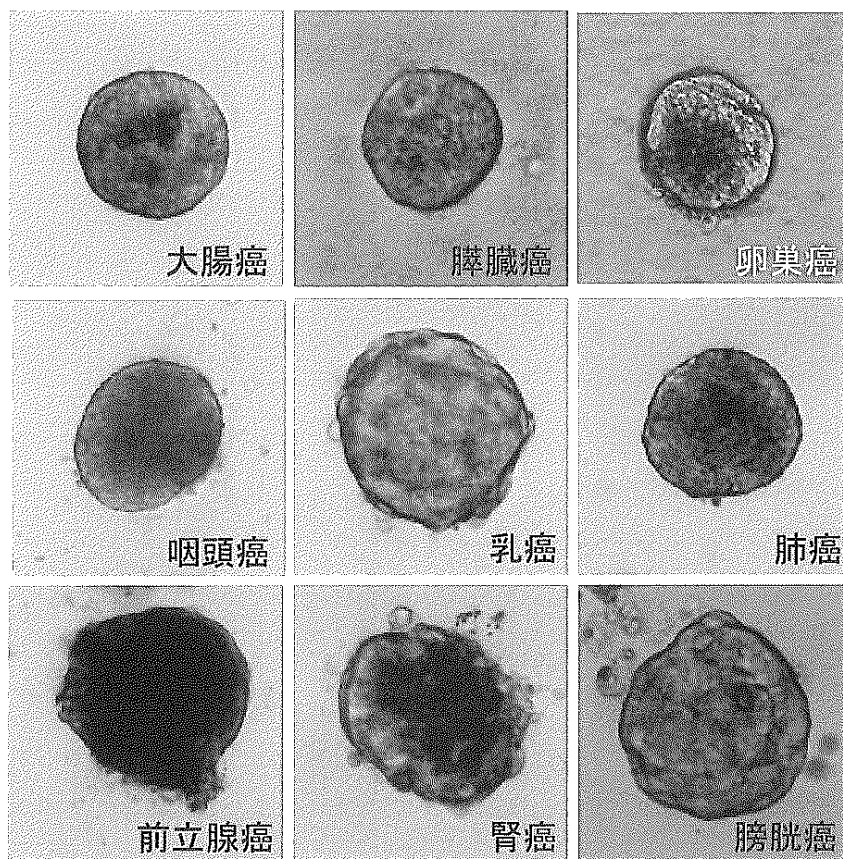
花市電子顕微鏡技術研究所にて観察



病原性大腸菌O157、30000倍 染色等の処理が必要

実際のTEM観察8

様々なガン細胞から培養されたガン細胞



50 μ m

TEMによる実際の観察 まとめ

実際にTEMを扱う際には、ナノオーダーの材料を合成した際に、微構造を直接観察出来るため、かなり有効な手段といえる。特に、他の測定(IR、元素分析等々)とは異なり、構造を直接に観察するため、限りなく徹底的な証拠だと言える。

原子番号が異なると、コントラスト(明暗比)が大きくなるため、周期表の上の方の元素と下の方の元素の混合物の場合、評価しやすい。

格子の並びや欠陥なども、研究として成り立つため、広範な研究がTEM観察の対象となりうる。生物、医学系の研究者もTEM観察を行っている。

Break Time

透過型電子顕微鏡は現存する顕微鏡の中で、最も高い分解能を誇る。

原子以上の大きさのものは、ほぼ観察出来るが、何を観察するかによって(試料の一部分しか観察出来ない、ということ)、観察像の倍率などを考慮する必要がある。

次節からはAFMとSTMという、プローブ(針)を利用して表面を観察する手法を示す。

AFMとSTM

探針(プローブ)を用いた表面観察顕微鏡
(TEMの様に、内部を観察する事は出来ない)

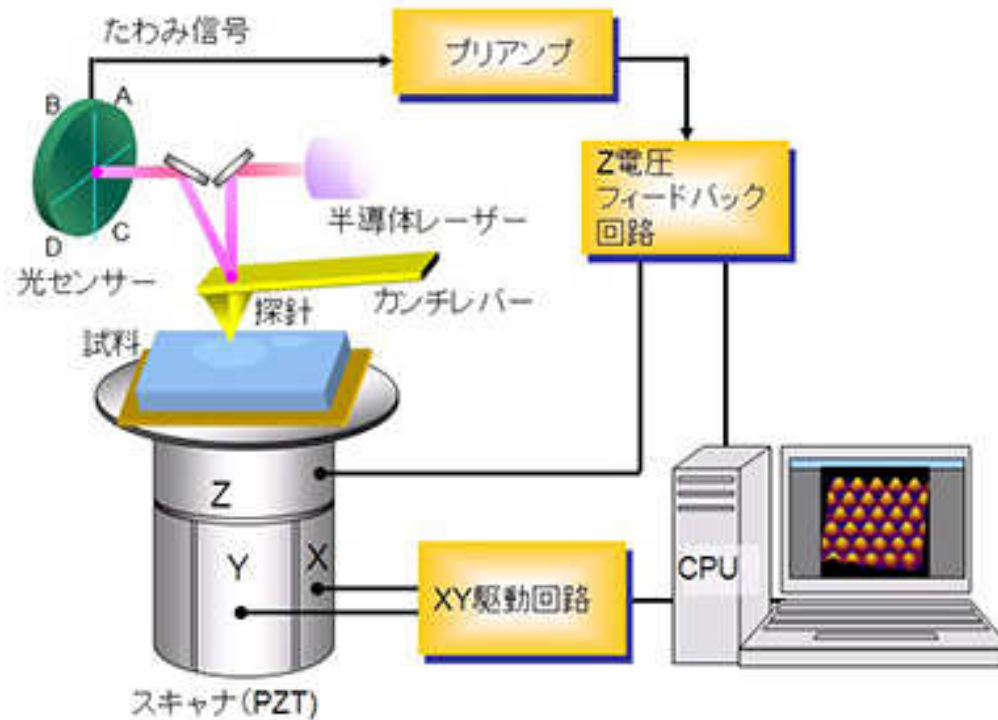
AFM: 原子間力顕微鏡

探針を試料表面に近づけて、探針がどの程度近づいたかで表面を観察する顕微鏡
どんな試料でも可能

STM: 走査型トンネル顕微鏡

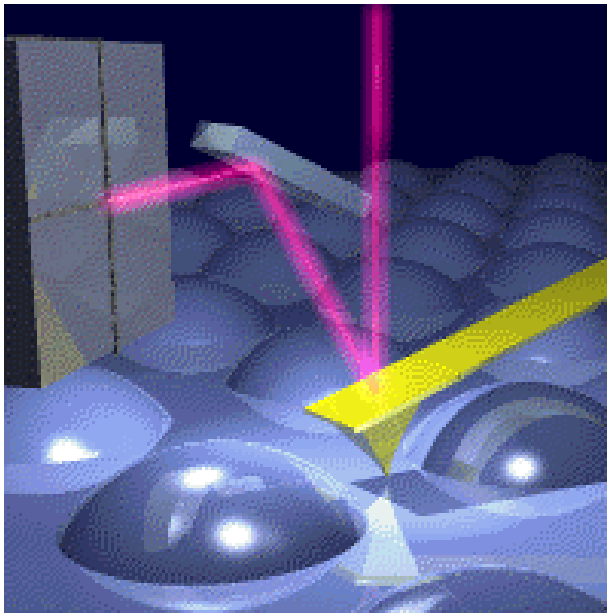
金属探針と試料の間に流れるトンネル電流を検出して表面を観察するタイプの顕微鏡
試料に導電性が必要

AFM概要



原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) は、探針と試料に作用する原子間力を検出するタイプの顕微鏡です。AFM探針は、片持ちバネ (カンチレバー) の先端に取り付けられています。この探針と試料表面を微小な力で接触させ、カンチレバーのたわみ量が一定になるように探針・試料間距離 (Z) をフィードバック制御しながら水平 (X、Y) に走査することで、表面形状を画像化します。コンタクトAFMモードは多機能型SPMの基本になる測定モードで、カンチレバー種類や信号検出の方法を変えることにより様々な物性測定が可能となります。

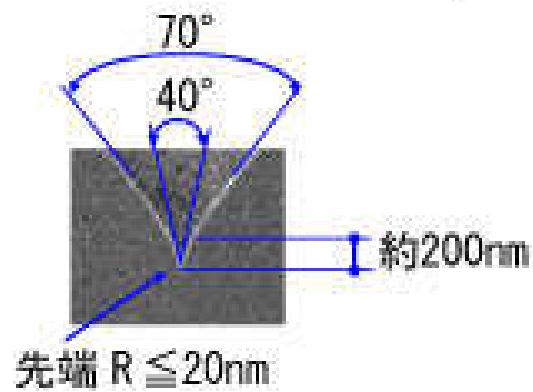
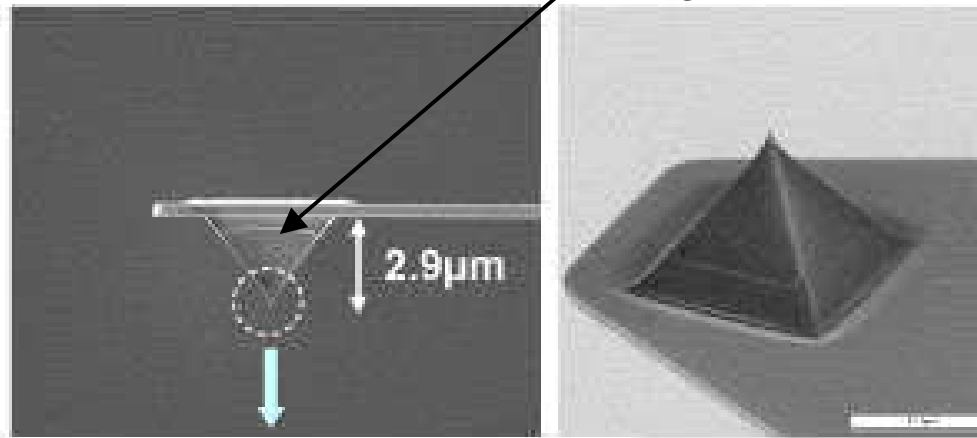
AFM測定イメージ



カンチレバーの押し付け力(たわみ信号)は「光てこ方式」により検出されます。下図の様に半導体レーザーをカンチレバー背面に照射し、反射したレーザー光を上下で2分割または上下左右に4分割された位置センサーで検出します。AFMでは、たわみ量が常に一定になるようにスキヤナの伸び縮みを制御(Z電圧フィードバック)しながら試料表面上で水平(X、Y)に移動させることで試料表面の形状を得ることができます。

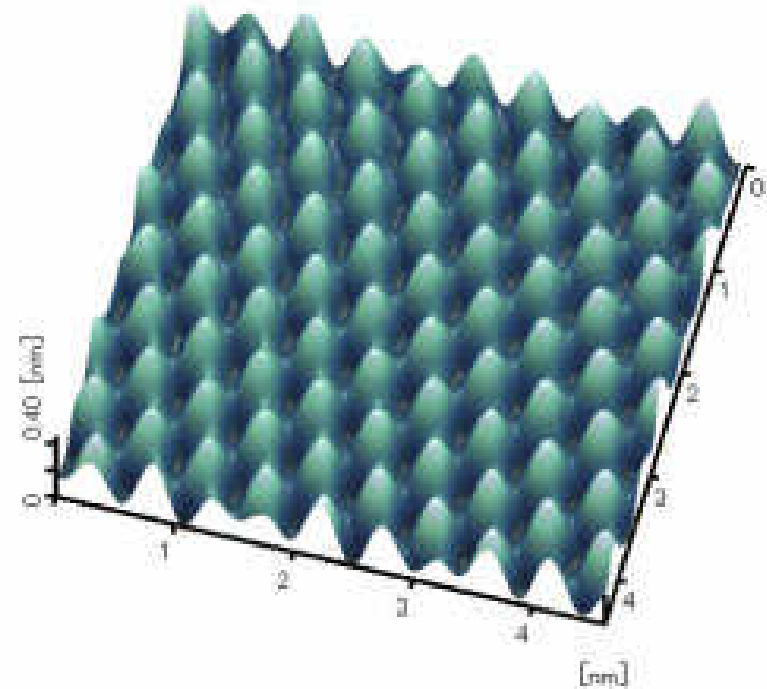
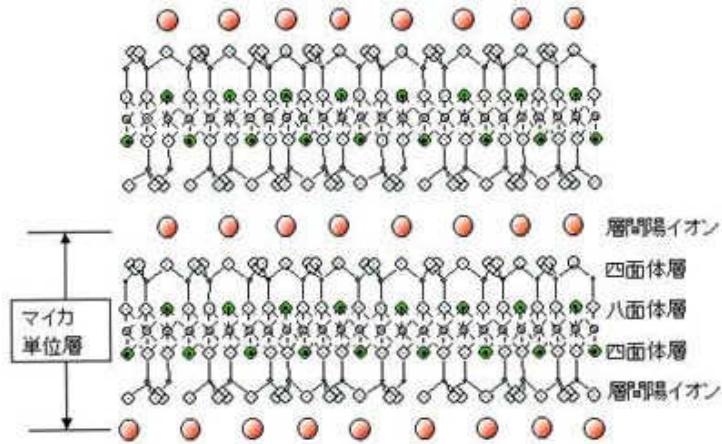
AFM用プローブ

Si_3N_4 で出来ている



先端が尖っており、最先端部分は数原子からなっているため、試料表面の数Åオーダー以上の凹凸を評価出来る。

AFMによる測定例1



左上:実際のマイカ(雲母、ケイ酸塩系化合物) 左下:マイカの構造

右:マイカ表面の測定例

0.4nm程度の凹凸を観察出来、構造が周期的に変化している様子がわかる。

AFMによる測定例2

Si(111)表面のAFM像

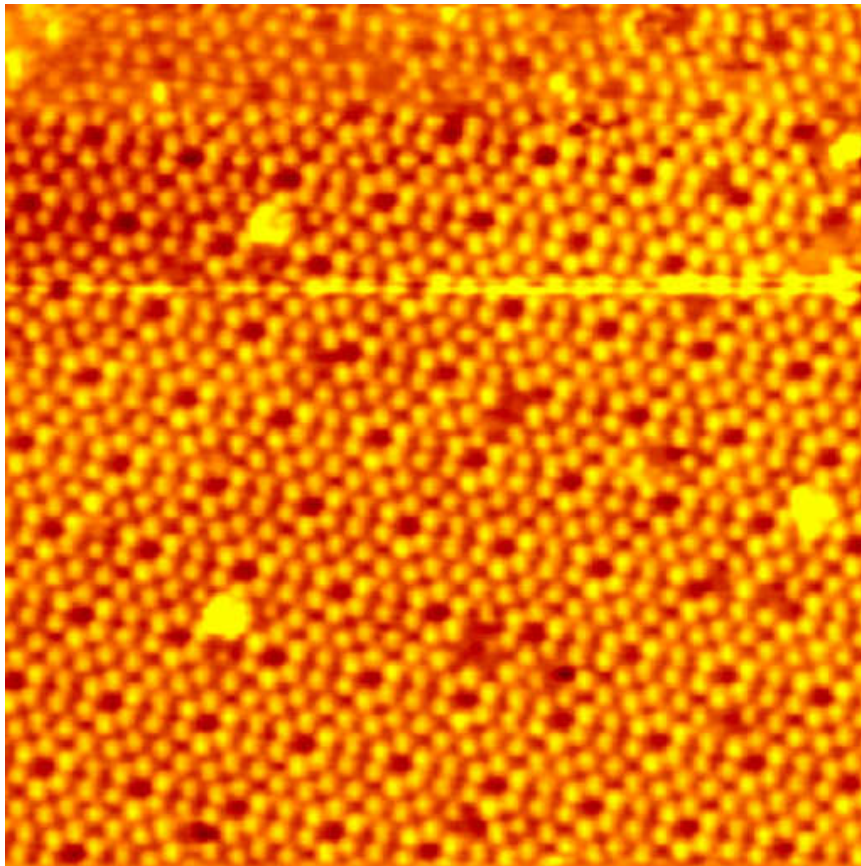
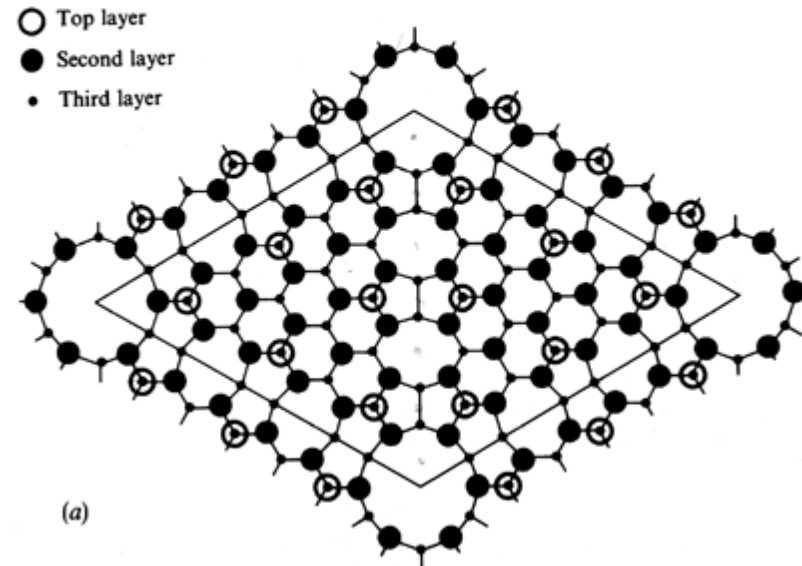


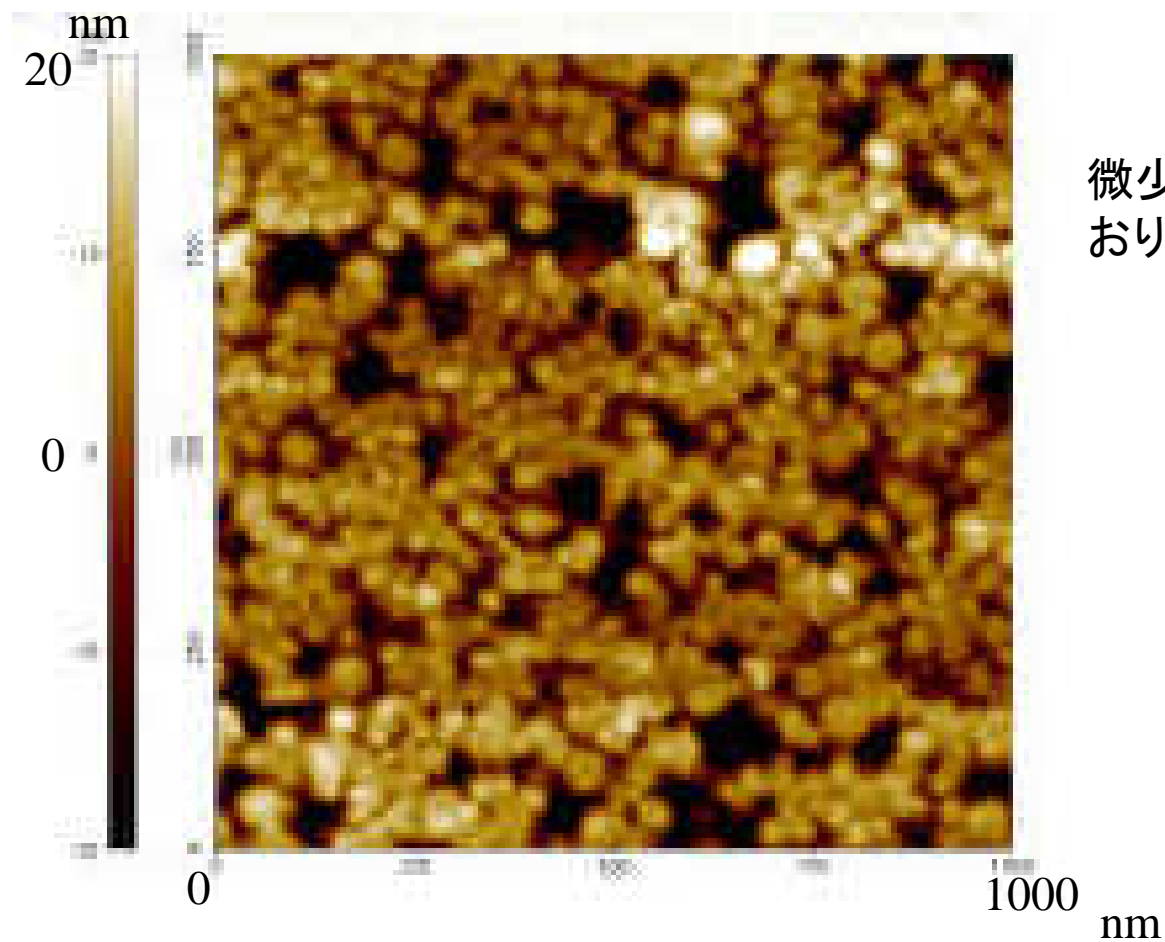
Fig. 3.20. Surface structure of Si(111) 7×7 : (a) first three layers of atoms shown in top view. The surface unit cell is outlined (Robinson *et al.*, 1986); (b) schematic view that indicates the prominent depressions in the surface (round and oval holes), the dimers (double lines) and the stacking fault (shaded region) (McRae, 1984).



試料がごく平坦な場合、一原子単位での測定も可能。

AFMによる測定例3

インクジェットプリンタ用紙の表面



微少な粒子から構成されており、インクの吸収が良い。

AFMについてのまとめ

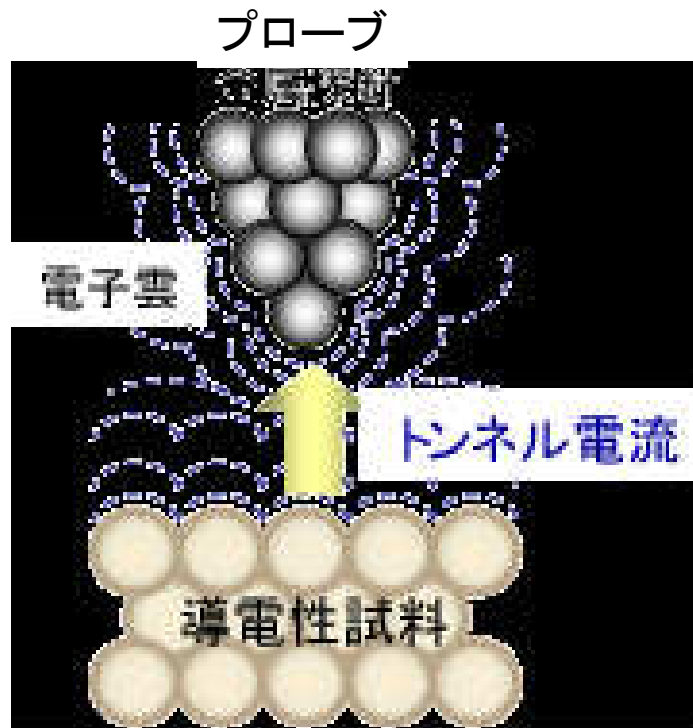
基本的にどんな試料の表面でも評価する事が出来る。

吸着原子が存在する場合、吸着原子ごと評価するため、ある程度の真空にする必要がある。

次に挙げるように、導電性がある試料ではSTMを用いる方が感度が良い。

針が折れやすい、などあり、デリケートに扱う必要がある。また、針がどこの会社(国)で作られたかによっても出てくる結果が異なるため、評価機器の信頼性も考慮する必要がある。

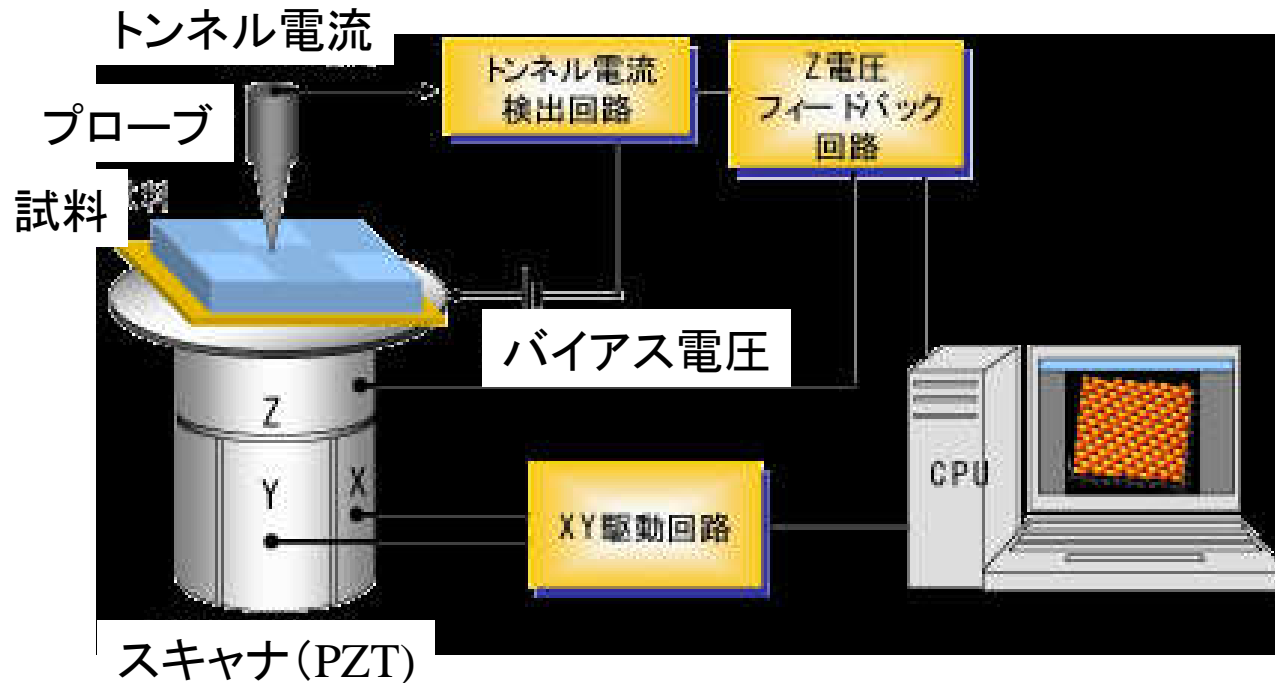
走査型プローブ顕微鏡 (STM) Scanning Tunneling Microscope



先端の尖った白金やタングステンなどの金属探針を、互いの電子雲が重なる程度の至近距離まで試料に近づけ、微小なバイアス電圧を印加すると、トンネル効果により電子が飛び移り、トンネル電流が流れる。

STMでは、このように探針・試料間距離に敏感なトンネル電流を利用して、表面形状を原子レベルの分解能で観察出来る。

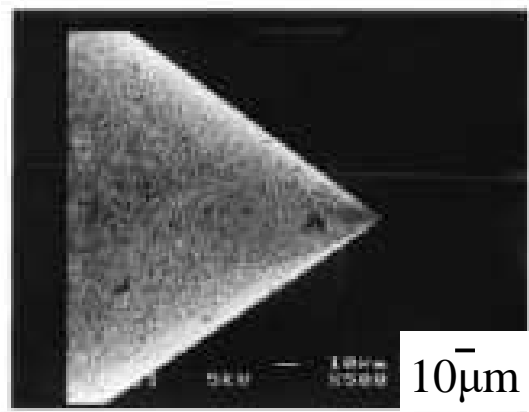
STM装置



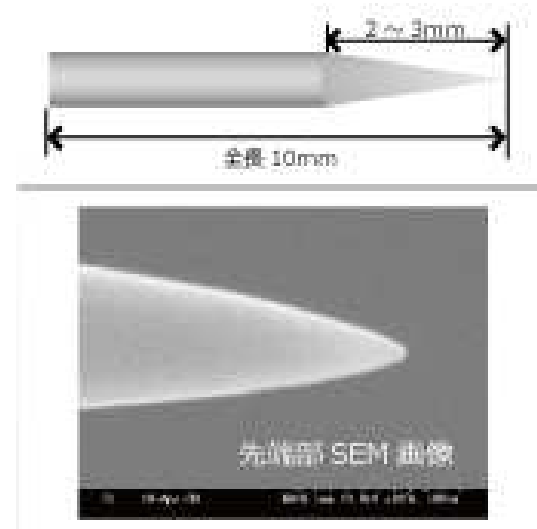
1. 金属探針を試料表面上で水平(X、Y)に移動させ、常にトンネル電流が一定になるように探針・試料間距離(Z)をフィードバック制御
2. 探針の垂直方向移動量をマッピングすることで、試料表面の形状を得る

水平・垂直方向の移動は、通常、原子1個のサイズよりも小さい精度で距離制御が可能なスキャナ(圧電素子)で行われ、しかも単原子同士の相互作用を検出できるため、STMは3次元的に原子分解能を持つ顕微鏡となる。

STM用プローブ



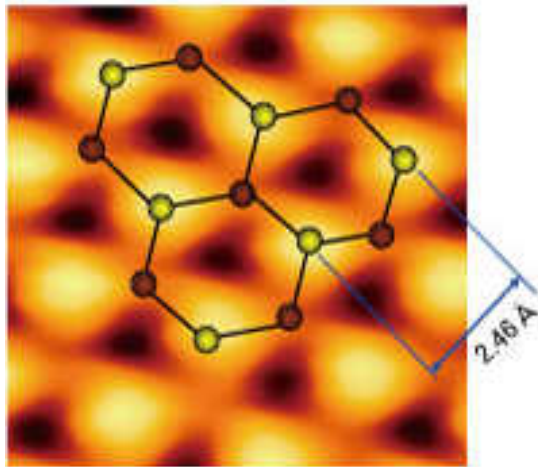
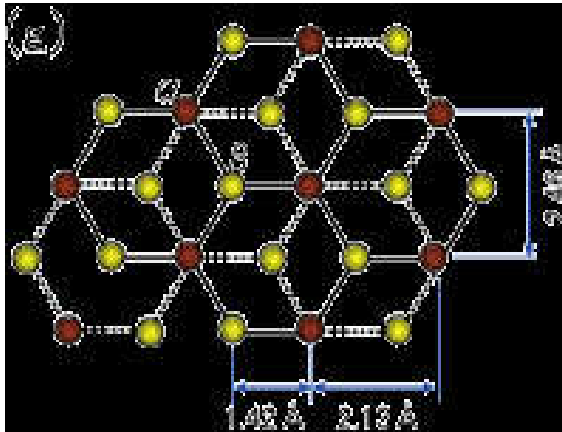
PtIrプローブ



タングステンプローブ

研磨により先端が尖っているPt、Pt-Ir、Wプローブが用いられる。
先端は酸化され易いため、酸化されにくい材料が用いられる。

STMによる実際の測定例1



高配向性熱分解グラファイト(HOPG: High Orientated Pyrolytic Graphite)は層状物質で六方格子結晶構造を持っており、表面第1層の炭素原子位置の真下に第2層の炭素原子がある α サイト(上図)と、第2層に炭素原子がない β サイトがある。

この試料をSTM観察した結果が下図となり、2.46Å間隔で明るい部分と暗い部分が周期的に観察されている。直下に炭素原子がない β サイトは電子雲が局在化しており、トンネル電流が流れやすいためSTM像では明るく見え、炭素原子がある α サイトは、反対に暗く見える。

STMによる実際の測定例2

Si(111)表面のSTM像

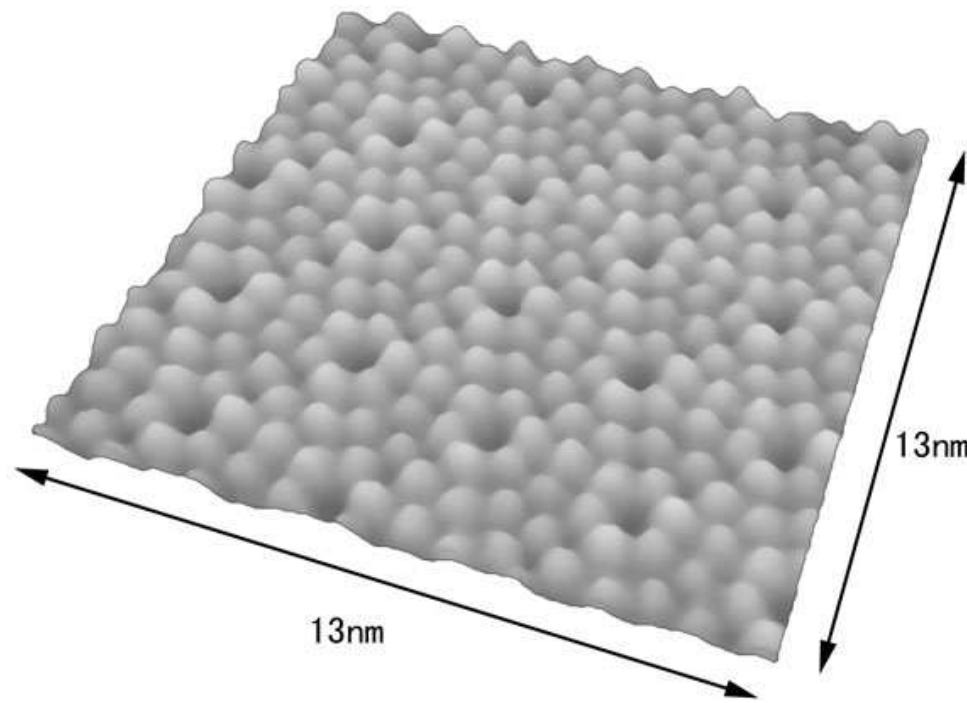
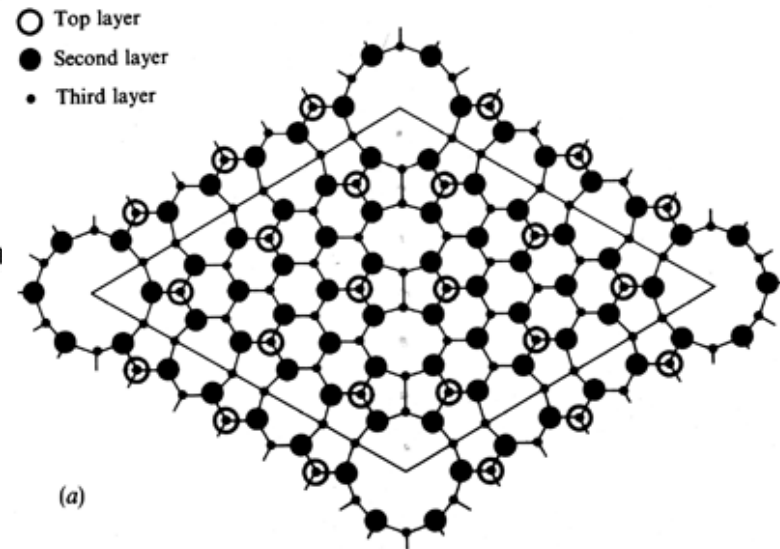
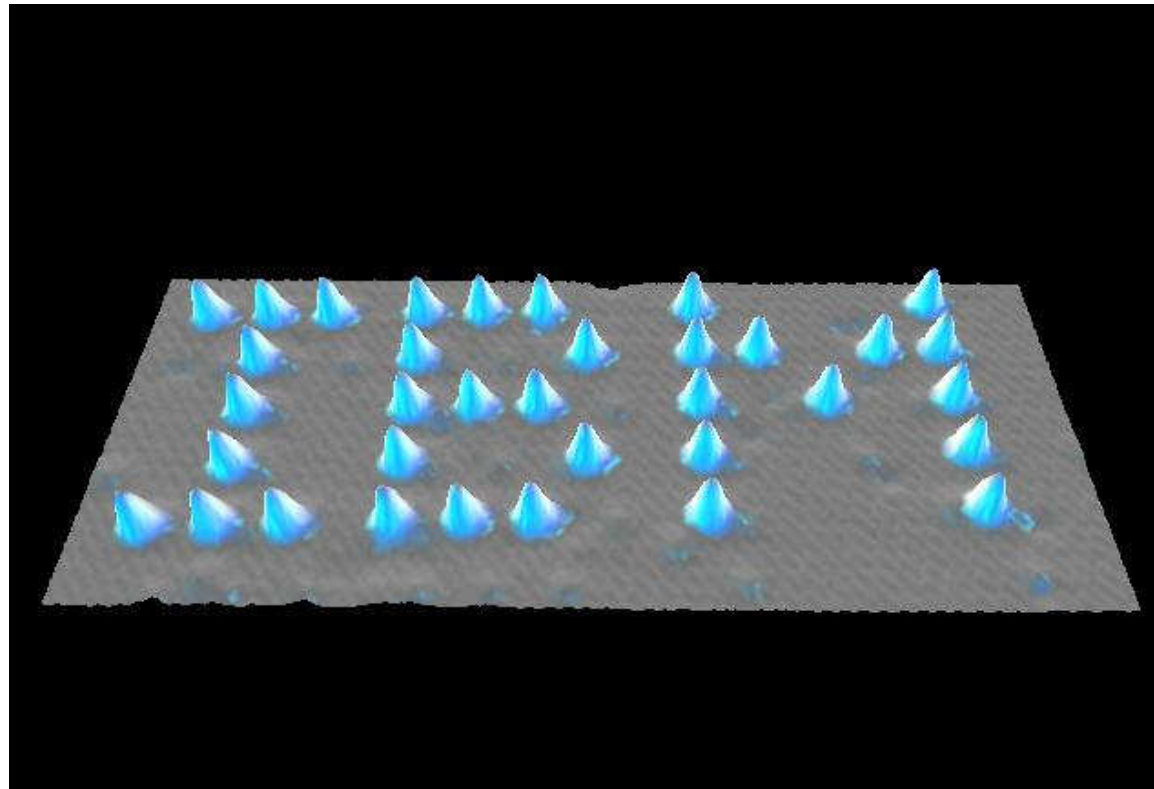


Fig. 3.20. Surface structure of Si(111) 7×7 : (a) first three layers of atoms shown in top view. The surface unit cell is outlined (Robinson *et al.*, 1986); (b) schematic view that indicates the prominent depressions in the surface (round and oval holes), the dimers (double lines) and the stacking fault (shaded region) (McRae, 1984).



STMによる実際の測定例3

原子ドットの書き込み



IBM社にて、原子ドットを平坦な金属上に書き込んだ例

STMについてのまとめ

導電性の試料でなければ評価出来ないが、シグナル～トンネル電流～は探針－試料間距離が近づくと急激に大きくなるため、AFMより感度が高い。

AFM同様、原子レベルでの表面観察が可能。また、AFMの様にカンチレバーや圧電素子などの装置を必要とせず(電流感知機と微小走査系)、装置が簡便であるため扱いやすい。

AFM同様に探針を用いるため、深い溝などを評価する事は出来ない。

電子顕微鏡 まとめ

SEM、TEM、AFM、STMと紹介したが、それぞれが得意とする範囲～観察可能な条件や分解能～がある。

AFM、STMは、基本的には薄膜表面の観察に際して使用される。

万能ではないが、必要に応じて使い分ける事で、試料の微構造をある程度正しく評価出来る。