

200kV 高分解能電子顕微鏡による ABO₃ 型複合酸化物の観察

芝原 寛泰・牧野 恵子*¹・山川 幸子*²

Observations of the ABO₃ Complexed Oxides by 200kV High Resolution Transmission Electron Microscopy

Hiroyasu SHIBAHARA, Keiko MAKINO, and Sachiko YAMAKAWA

Received September 31, 1986

抄録 本学に設置された 200kV 高分解能透過型電子顕微鏡による、過去一年間の研究を紹介する。試料とレンズを通過する際の電子波の受ける位相変化が高分解能像の結像に重要な働きをしていることを述べる。また、特に ABO₃ 型の複合酸化物の粉末及び薄膜試料についての観察例を示す。

索引語 高分解能電子顕微鏡, 結晶化薄膜, 複合酸化物

Abstract. The studies which have been carried out during the past one year by 200kV high resolution transmission electron microscopy, attached to Kyoto University of Education are reviewed. Emphasis is placed on considering the phase state of electron waves at the formation of high resolution electron microscope image. Especially, observations of the ABO₃ complexed oxides, which are in the form of powder or thin films, are given.

Key Words. high resolution electron microscopy, crystallized thin film, complexed oxide

1. は じ め に

透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy: 以下 TEM と略す) は、分解能の飛躍的な向上により、生物・非生物を問わず、物質を対象とするあらゆる学問・科学技術の分野で利用されている。

しかし、現在の TEM のもつ分解能 (0.15~0.30nm) より直ちに、TEM 像のコントラストか

*1 舞鶴市立青葉中学校教諭

*2 滋賀県立甲南中学校教諭

ら結晶構造が読み取れることにはならない。結晶内の原子配列を TEM 像より直接的に求めるにはその原子位置を正確に反映した像コントラストを得る必要があり、そのためには、試料及び電子レンズを通過する際の位相変化を考慮した撮影条件を満足していなくてはならない。このような困難にもかかわらず、TEM の特に材料科学の分野における貢献度が大きいのは、結晶の原子配列に関する情報を実空間と逆空間（逆格子空間）にわたって同時に高精度で与えてくれる唯一の手段であることにほかならない。

本学においても昭和60年11月に加速電圧 200kV の高分解能電子顕微鏡（High resolution transmission electron microscopy: 以下 HRTEM と略す）が設置され、このような高分解能観察が比較的容易に行なえるようになった。本稿では、設置された HRTEM の概要と最近の筆者らによる研究成果のいくつかを紹介し、学内における本装置の利用の便宜を計りたい。

2. 200kV HRTEM について

本学に設置された HRTEM（JEM-2000EX, 日本電子KK 製）の仕様を表1にまとめる。装置の外観写真を図1に示す。本装置の特徴はサイドエントリー型でありながら表1に示すような高分解能の機能を備えていることである。サイドエントリー型であるため、試料引張り装置、極低温装置等の取り付けも比較的容易である。例えば試料加熱を行いながら原子・分子レベルで試料の変化をとらえることができる（ただし、高分解能用ポールピースを使用すると傾斜角は ±5° に制限される）。

真空排気は、DP—DP カスケードシステム（図2）を採用し、加速管内部では 10⁻⁵ Pa の高真空を維持できるため、単結晶 LaB₆ 陰極を標準仕様で使用できる。そのため高輝度で干渉性の良い電子ビームが得られ、高分解能観察をより容易なものにしている。露出時間は、ふつう 1～2 秒程度である。

表1 JEM—2000EX（サイドエントリー型）の仕様

加 速 電 圧	200kV
電 源 安 定 度	
加 速 電 圧	2×10 ⁻⁶ /min
対物レンズ電流	1×10 ⁻⁶ /min
倍 率	50～1,000,000倍
対 物 レ ン ズ	
焦 点 距 離	2.5mm
球面収差係数	1.9mm
色収差係数	1.9mm
最小焦点可変量	3.5nm
試 料 傾 斜 角	±25°
真空度(加速管内部)	10 ⁻⁵ Pa

次に、HRTEM 像を得るための撮影条件の検討を行う。HRTEM における像質は対物レンズの仕様ではほぼ決まる。レンズ位相伝達関数 χ は、一般に(1)式で与られる。¹⁾

$$\chi(u) = \frac{\pi}{\lambda} (\Delta f \cdot \lambda^2 u^2 - \frac{1}{2} C_s \lambda^4 u^4) \dots\dots\dots(1)$$

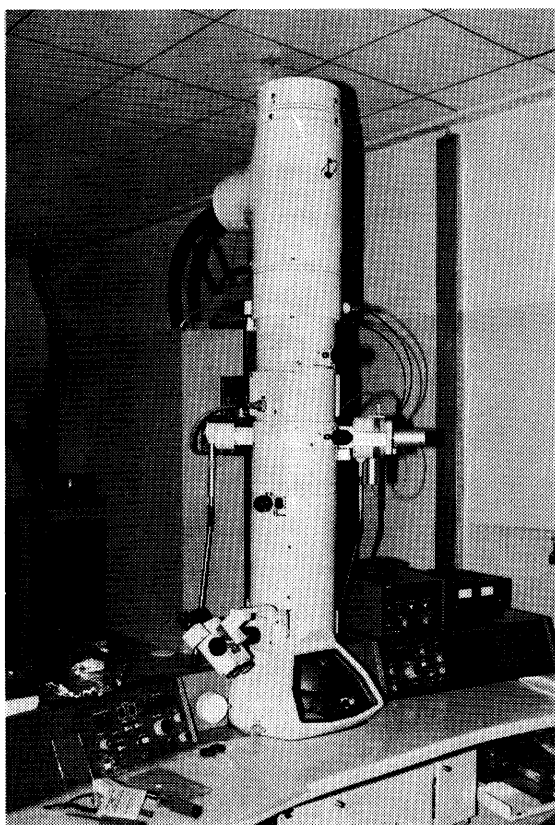


図1 200kV 高分解能電子顕微鏡 (JEM-2000EX) の概観写真

$$u = 2 \sin \theta / \lambda = \frac{1}{d}$$

ここで d : 面間隔 θ : ブラッグ角

λ : 入射電子線の波長

Δf : 焦点はずれ量 (アンダーフォーカスを正にとる)

C_s : 対物レンズの球面収差係数

図3 (a)~(d)は本装置におけるレンズ位相伝達関数 $\cos\left(\frac{\pi}{2} + \chi\right)$ を, 焦点はずれ量 $\Delta f = 60, 70, 80, 90\text{nm}$ に対してプロットしたものである。加速電圧 200 kV ($\lambda = 0.0025\text{nm}$), 球面収差係数 $C_s = 1.9\text{mm}$ の場合について示してある。 $\cos\left(\chi + \frac{\pi}{2}\right)$ は $\exp(-ix)$ の実数部分を, $\frac{\pi}{2}$ は位相物体を通りぬけるときの位相のずれを示している。このうち図3 (b)は, Scherzer 条件と言われ, $u = 1 \sim 3.5\text{nm}^{-1}$ の範囲で位相がそろった領域を与える (矢印参照)。このときの焦点はずれ量 Δf は, (2)式で表わされる。

$$\Delta f = \sqrt{C_s \lambda} \quad \dots\dots\dots(2)$$

この Scherzer 条件を満たす $\Delta f = 70\text{nm}$ で $u = 1 \sim 3.5\text{nm}^{-1}$ の範囲にある回折波を結像に使えば, 弱位相物体においては, 結晶ポテンシャルに対応した像が入射電子線の方に投影されたかたち

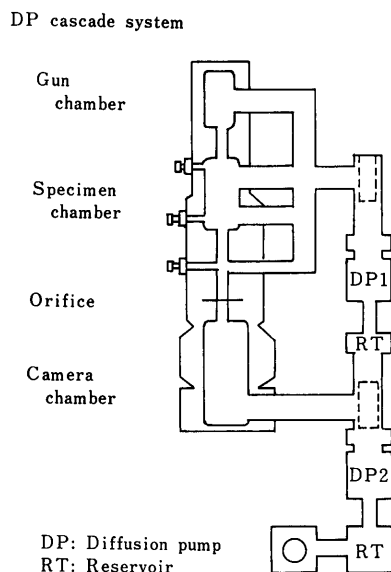


図2 真空排気系。油拡散ポンプ2台によるDP—DPカスケードシステムを採用している。

で観察される。さらに、実際の HRTEM では、入射電子線の開き及び色収差の影響等を受け、部分的コヒーレント照明下での像が得られることになる。²⁾

3. HRTEM による観察

200kV HRTEM による観察例を示す。3.1 では、本装置の分解能の限界を示す Au 薄膜、その他の場合の例を、3.2~3.4 では、著者らが長年とり扱っている ABO_3 型複合酸化の観察例をあげた。

3.1 Au 薄膜結晶及びグラファイト結晶³⁾

図4は、Pashley 法により作製された Au のエピタキシャル薄膜を観察した場合である。Au 結晶の (220) 面における 0.14nm の格子縞が撮影されている。0.14nm は本装置の保証最高分解能である。また、図5ではグラファイト結晶の c 軸方向に垂直な 0.34nm の面間隔をもつ層状構造が観察されている。図4、5は各々、直接倍率40万倍及び20万倍で撮影したものである。

3.2 LiTaO_3 - LiNbO_3 系複合酸化物⁴⁾

一般に、粉末試料の高分解能観察を行う場合、通常のメッシュ（直径3mm）に無数の小孔をもったカーボン膜をほどこした、いわゆるマイクログリッドがよく用いられる。十分に粉碎した粉末試料を、このマイクログリッド上に懸濁液と共にのせ、先端の鋭くへき開いた極めて薄い部分（通常3~10nm）をさがし出して観察を行う。

LiCO_3 と Ta_2O_5 を原料にして焼成した LiTaO_3 粉末試料の HRTEM 像を図6に示す。Ta 原子の位置を黒丸で示した図7の $[\bar{2}21]$ 方向に沿っての投影図より、図6の像コントラストにおける白い斑点の列は Ta 原子の配列を反映していることがわかる。

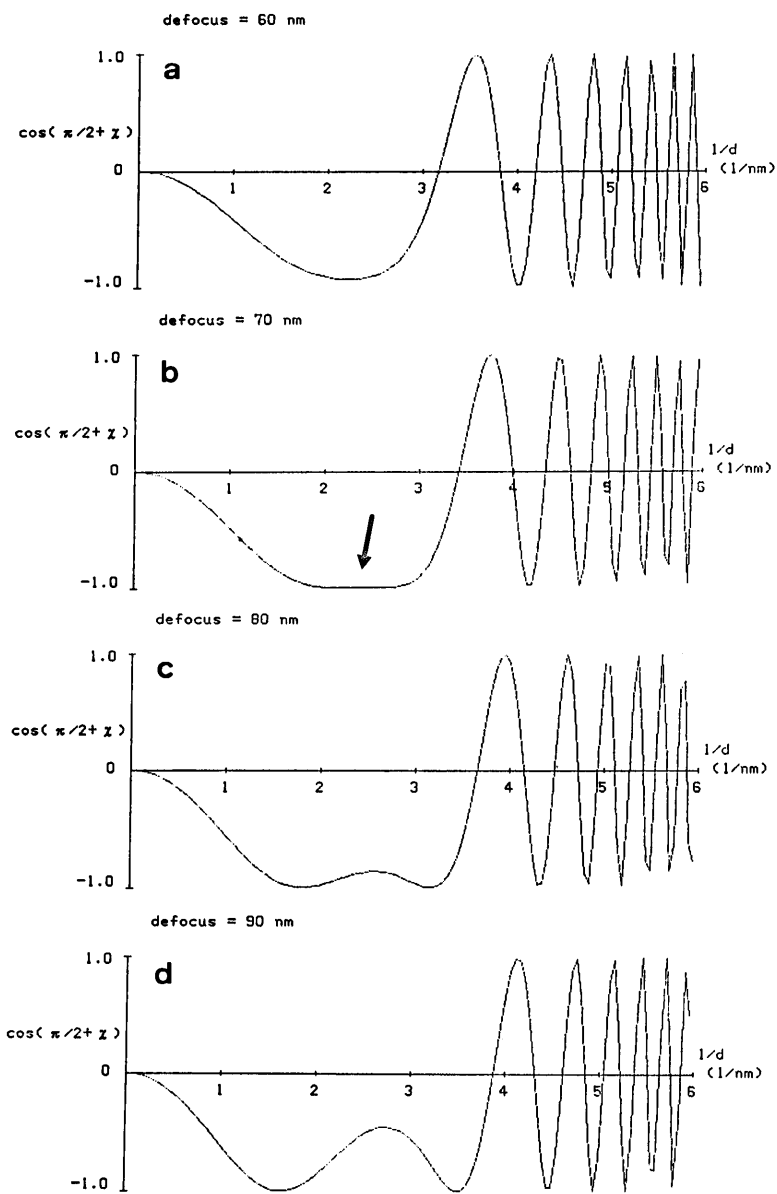


図3 対物レンズの位相伝達関数を空間周波数に対してプロットしてある。(b)の $\Delta f = 70 \text{ nm}$ がほぼ Scherzer 条件に対応している。



図4 Au エピタキシャル薄膜の結晶格子像。Au (面心立方格子) の (220) 面の交差した 格子縞が観察されている。0.14nm の格子縞間隔は本装置の保証分解能を示している。



図5 グラファイト単結晶薄膜の (002) 面に対応する面間隔 0.34nm の結晶格子像。c 軸に垂直な層状構造が観察されている。

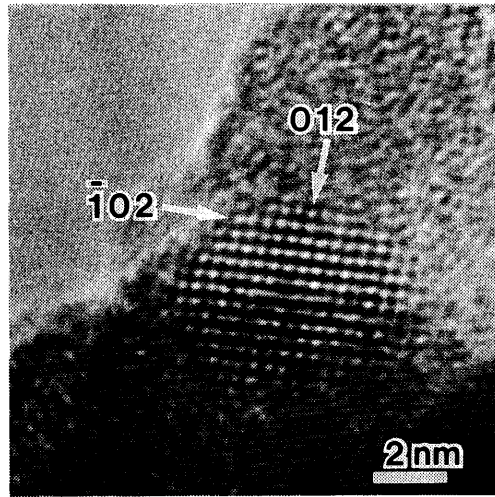


図6 $LiTaO_3$ 粉末試料の $[2\bar{2}1]$ 方向からの結晶構造像。白い斑点列は図7より Ta 原子の配列に対応している。

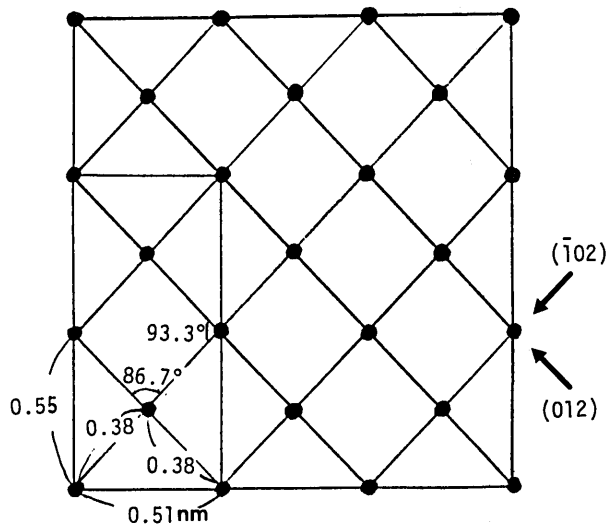


図7 $LiTaO_3$ 結晶（六方晶）の $[2\bar{2}1]$ 方向からの投影図。黒丸は Ta 原子を示す。

図8(a)は、ion-sputter deposit 法により作製した $LiTaO_3$ 非晶質薄膜を、空気中での加熱により結晶化させた場合の観察例である。また、図8(b),(c)は各々、(a)の拡大像と multi-slice 法による HRTEM 像のコンピュータシュミレーションである。シュミレーション像と観察像はよく一致し、六方晶 $[110]$ 方向からの Ta 原子の配列を示していることがわかる。(a)中の矢印で示した部分では、格子欠陥により像コントラストが複雑に乱れている。図9は図8と同様の方法で得られた $Li(TaNb)O_3$ 固溶体の結晶化薄膜の HRTEM 像である。図中の下の P, Q は部分的な像コ

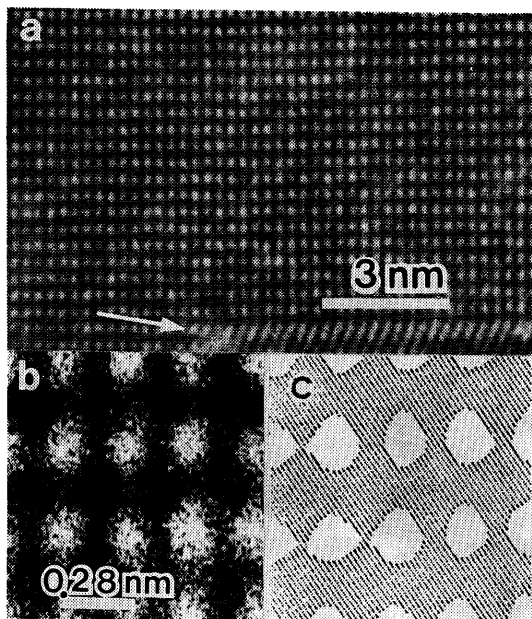


図8 LiTaO_3 結晶化薄膜の結晶構造像。(b)は(a)の拡大像で白い斑点は、(c)のコンピュータシミュレーションより Ta 原子の配列を示している。

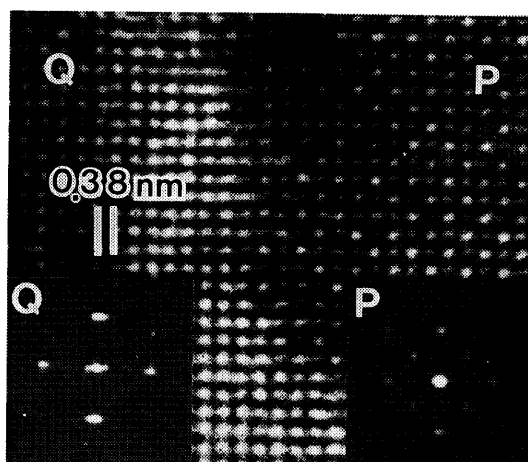


図9 $\text{Li}(\text{TaNb})\text{O}_3$ 固溶体の結晶化薄膜試料の結晶構造像。P, Q は像と対応するコンピュータによるフーリエ変換像を示している。Q は LiTaO_3 , P は $\text{Li}(\text{TaNb})\text{O}_3$ の組成領域に対応している。

ントラスト変化をコンピュータに取り込み、フーリエ変換により得られた電子回折像を示す。Pのフーリエ変換像では超格子反射が認められ、規則的な周期配列をもった固溶体が形成されていることがわかる。

3.3 $(\text{BaCa})\text{MnO}_3$ 固溶体^{5) 6)}

焼結法により作製した $(BaCa)MnO_3$ 固溶体の粉末試料の HRTEM 像を図10に示す。矢印 A は $BaMnO_3$ の六方晶 $[010]$ 方向からの Ba 原子の配列を示している。矢印 S では Ca 原子の固溶により BaO 層に生じた shear 構造が観察されている。

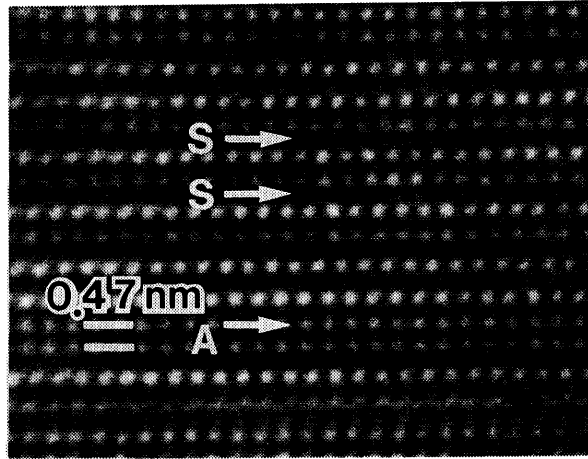


図10 $(BaCa)MnO_3$ 固溶体の粉末試料の結晶構造像。 $BaMnO_3$ (六方晶) の c 軸方向に対して垂直に Ca の固溶による shear 構造が生じている (矢印 S 参照)。矢印 A は $BaMnO_3$ における Ba 原子の配列を示している。

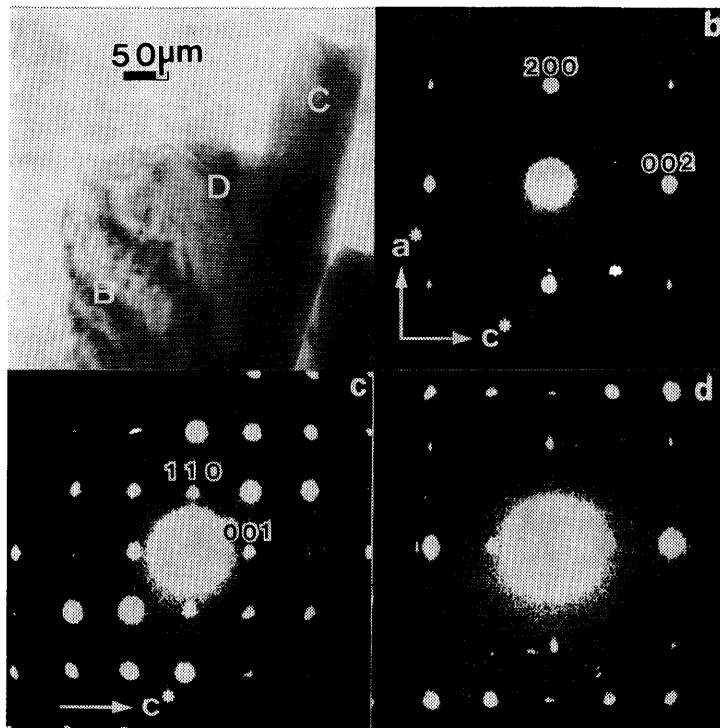


図11 $BaNiO_{3-x}$ 粉末試料の低倍像と電子回折像。b, c は各々, $BaNiO_2$ 及び $BaNiO_3$ の組成領域に対応し, d は中間生成物 $BaNiO_{3-x}$ を示している。

3.4 BaNiO_{3-x} 複合酸化物

図11(a)(b)(c)(d)は焼結法で得られた BaNiO_{3-x} 粉末試料の低倍率像と、B, C, D の各領域からの制限視野電子回折像を示す。

これより BaNiO₃ (六方晶) と BaNiO₂ (斜方晶) は, $[001]_{\text{BaNiO}_3} // [001]_{\text{BaNiO}_2}$, $[100]_{\text{BaNiO}_3} // [110]_{\text{BaNiO}_2}$ で表わされる topotaxial な関係を保っていることがわかる。図12(a), (b), (c) は BaNiO₂ の a 軸方向に沿って, 3 倍の大きさをもつ超格子構造の存在を示す結晶格子像, 拡大像及びフーリエ変換像である。(c)のフーリエ変換像では矢印で示す超格子回折斑点があらわれ, マトリックスとは異なる周期の存在することを示している。

4. 結 び

200kV HRTEM による高分解能観察の例を, 主に無機化合物を対象にして示した。一般に, 有機化合物あるいは生物体を試料とする場合, 電子線照射による損傷をできる限り避ける工夫をしなければならないが, 本装置では, 視野探し, 焦点合わせ, 写真撮影にいたる一連の操作を最小の電子線量で行なう電子線損傷低減装置が備えられており, これらの試料の撮影も比較的容易になっている。

今後, 本装置の持つ機能を引き出すには, 試料の瞬時における変化を動的にとらえることが必

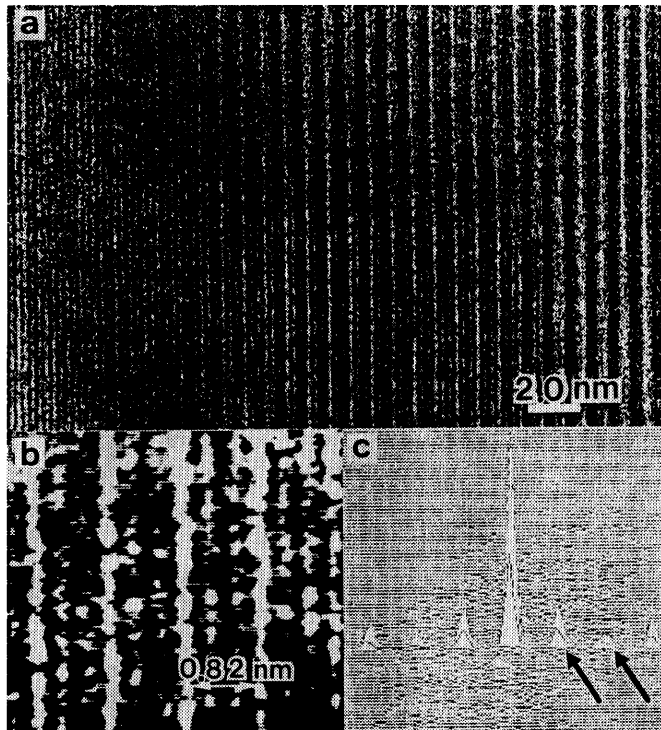


図12 BaNiO₂ の (100) 面間隔の3倍に相当する長周期構造。b は拡大像, c はフーリエ変換像 (矢印は超格子反射) を示す。

要であり、そのためにはビデオシステムの導入が望まれる。

最後に、本装置の設置にあたり、御尽力下さった前事務局長斉藤六平氏、並びに前会計課長玉垣貢氏に謝意を表します。また、図4及び5の HRTEM 像の撮影に御協力を頂いた日本電子技術サービスの土方康郎氏に御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) O.Scherzer: J. Appl. Phys. **20** (1949) 20
- 2) 橋本初次郎・遠藤久満: 応用物理 vol.45, No.2 (1976) 104
- 3) D.W.Pashley: Phil. Mag. **4** (1954) 324
- 4) H.Shibahara and S.Maeda: Proc. 11th Int. Cong. Electron Microscopy, Kyoto, vol.2, p1403
- 5) H.Shibahara and S.Maeda: Proc. 11th Int. Cong. Electron Microscopy, Kyoto, vol.2, p1655
- 6) H.Shibahara: J. Solid State Chem. (1986) 印刷中
- 7) H.Shibahara: J. Solid State Chem. (1986) 印刷中