

TEM 像の解釈 (I)

今野 豊彦

^a東北大学金属材料研究所

キーワード：透過電子顕微鏡 (TEM)、走査型透過電子顕微鏡 (STEM)

1. はじめに

透過電子顕微鏡 (TEM) は電子の粒子と波としての性質をたくみに用いて物質の構造を解析する類まれな装置である。すなわちレンズ作用は荷電粒子が受けるローレンツ力を利用して行われる一方、波の持つ干渉性を最大限活かして試料からの回折と結像が行われる。この TEM を用いる研究者が共通して行う基本的な作業がある。試料を挿入し、電子を試料に照射し、そして試料の下面からでてきた電子波をレンズで拡大し蛍光板やフィルム (あるいは CCD カメラ) 上に分布する電子波の空間分布を記録するという作業だ。電子波の空間分布といっても記録媒体に記録されるのは電子波がメディアと何らかの物理的相互作用した結果であり、メディアに到達した電子波の強度の空間分布である。そしてその分布が最終的に我々の視覚にコントラストとして映り我々は物質に関する情報を得る。したがって TEM 像を正しく解釈するためには (1) 電子と試料との相互作用および (2) レンズ系における結像過程を理解しておく必要がある。

本稿ではまずごく簡単に試料と電子の相互作用を検討し、試料下面から出てくる電子がどのような情報を有しているのかを復習し、次にそうして出てきた電子波が蛍光板に到達するまでの結像過程がコントラストに与える影響をまとめる。前者では個々の散乱過程と複数の散乱体が相関をもって存在することによる帰結を述べ、後者ではレンズ系の有する必然的な限界と光路上に絞りを挿入することによる電子波の選択が最終的に観察するコントラストに及ぼす効果を考える。

2. 電子と物質との相互作用

2.1 弾性散乱と非弾性散乱

試料に入射した電子は試料中に存在する原子などの散乱体と何らかの相互作用を経て試料の下面から出てくる。個々の散乱において電子の運動エネルギーが保存される過程が弾性

散乱であり、そのエネルギーの一部が振動や電子エネルギーに転嫁されるものが非弾性散乱である。前者は電子が試料中の原子や電子によるクーロン力を感じて出てきた結果であり、簡単には図 1 (a) に示すようにプラスの電荷 Ze を持つ原子核からの引力を受けて方向を変えて出てきた電子と考えてよい。量子力学的にはこの問題は原子核と電子雲からなるポテンシャルによる散乱として取り扱え、その結果、位相が $\pi/2$ だけ前にすすむ。このように電子の散乱過程はポテンシャルによるものでエックス線の散乱がトムソン散乱のように振動する荷電粒子からの二次的な波として扱えることと大きく異なる。この散乱現象を記述するための基本的な量は散乱角度 2θ であるが、方向を持ったベクトル量であるため一般には波数ベクトル \vec{k}_0 ($k_0 = 1/\lambda$) で進行する透過波が方向を変え散乱波 \vec{k} として進むために必要な変化 (運動量の変化に相当) を表すベクトルとして散乱ベクトル (scattering vector) \vec{q} が用いられる (図 1 (b)). すなわち

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (1)$$

であり、さらに弾性散乱であれば電子の波長を λ として次の関係が成り立っている。

$$\vec{q} = \vec{k} \cdot 2\sin\theta = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \quad (2)$$

電子はドブローイ波であるからポテンシャルを感じている間、その波長は短くなる (図 1 (c)). このことは光の波長が水などの媒体中で短くなるのが屈折率 n の変化として表現されることと同様であり、ポテンシャル $V(\vec{r})$ の領域を z 方向に進むエネルギー E の電子は真空中を進む電子に比べ、位相差 $\Delta\phi$ を有することになる。

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} (n(\vec{r}) - 1) dz = -\frac{2\pi}{\lambda E} \frac{E + E_0}{E + 2E_0} \int_{-\infty}^{\infty} V(\vec{r}) dz \quad (3)$$

ここで $n(\vec{r})$ は電子光学的な屈折率であり、また E_0 は電子の静止エネルギー ($=m_0c^2$) である。

この弾性散乱電子は位相のずれがポテンシャルに応じて推移するので、異なった原子あるいは原子列を通過してきた電子であっても弾性散乱である限り互いに干渉性を有し、原子間の相関すなわち原子配置を調べるためのプローブとなる。一方、非弾性散乱電子は入射した電子が試料中の原子の振動、伝導電子の集団的励起 (プラズモン)、個々の原子の内

Toyohiko J. Konno: Principles of TEM image formation

^a〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

TEL: 022-215-2125; FAX: 022-215-2126

E-mail: tjkonno@imr.tohoku.ac.jp

2008年1月9日受付

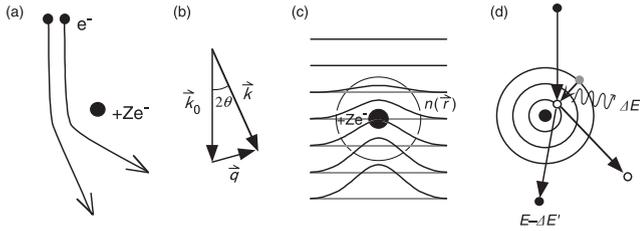


図1 電子と原子との相互作用：(a) クーロンポテンシャルによる弾性散乱。(回折現象が問題となる小角散乱の領域では電子雲にスクリーニングされたポテンシャルを考える。一方、原子核の近傍を通る電子が受ける高角側への散乱では電子雲の存在を無視できる。), (b) 波数ベクトルによる電子波の記述と散乱ベクトル \vec{q} 。この記述には位相のずれは考慮されない, (c) ポテンシャル中を通過する電子の位相のずれを模式的に示した図, (d) 非弾性散乱の一例。内殻電子を原子の外に出し、軌道間遷移が起こる。

殻レベルの励起(図1(d))等を引き起こした結果であり、干渉性を失うが一方で試料の化学的・電子的情報を抽出するためのプローブとなる。

2.2 散乱ベクトルと回折

試料がその内部に短範囲規則しか持たないアモルファスであれば、並進対称性を有する結晶であれば、複数の散乱体(たとえば原子)からの弾性散乱を受けて出てきた個々の電子は相互に干渉しあい特定の方向に強めあったり弱めあったりする。これが回折現象に他ならない。今、 \vec{r}_j の位置にj番目の散乱体があり、その散乱能(たとえば原子散乱因子)が $f_j(\vec{q})$ と表されるとしよう(図2)。このとき散乱ベクトル \vec{q} の終点が指定する方向に進む散乱波 $\Psi(\vec{k})$ は個々の散乱体からの散乱波 $\Psi_j(\vec{k})$ の足しあわせであり、次式で表される。

$$\Psi(\vec{k}) = \sum_j \Psi_j(\vec{k}) = \Psi_0(\vec{k}) \sum_j f_j(\vec{q}) \exp(-2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{q}) \quad (4)$$

このように書けるのは散乱体間の距離 r_j に対し観察者までの距離が大きいということを前提としているからであり、一般にフラウンホーファー回折と呼ばれる。(通常のX線回折や電子回折では充分成立している。) また $\Psi_0(\vec{k})$ は実空間において任意に選べる基準の点からの散乱波であり共通項に過ぎない。一方、指数項は散乱ベクトル \vec{q} で指定される各観察点に到達する波の位相が実空間における散乱体の相関を表す \vec{r}_j と \vec{q} の内積に依存することを示している。

我々が観察できるのは蛍光板上の強度であり、散乱ベクトル \vec{q} の原点(透過波の進行方向)を逆空間の原点に置くと、 \vec{q} の終点において実験的に観察された強度の分布が回折パ

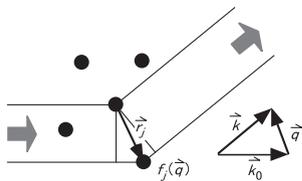


図2 複数の散乱体が存在するときの電子波の光路差は、散乱体間の相関を表す \vec{r}_j と散乱ベクトル \vec{q} により与えられる。

ターンということになる。ここで電子が試料の中で一度だけ散乱を受けた場合をボルン第一近似とか運動学的(キネマティカル, kinematical)な回折などと呼ぶ。この範囲では我々は蛍光板上に現れる強度分布 $|\Psi(\vec{k})|^2$ を \vec{q} の関数として調べることにより個々の散乱体の分布 $\rho(\vec{r})$ を知ることができる。具体的には(i)個々の散乱体が一つの原子内の電子であるときは離散的な和を原子内の連続的なポテンシャル分布に置き換えることにより電子に対する原子散乱因子(atomic scattering amplitude)が得られ、(ii)個々の散乱体がアモルファスのように短範囲規則を有すれば動径分布関数を反映したハローパターンが得られ、(iii)結晶であれば回折ピークが試料のブラベー格子の持つ周期構造(面間隔)に対応する逆格子ベクトル(reciprocal lattice vector) \vec{g} の位置に出現する。言い換えると(4)式の和で表される項が最大となるのは指数の肩が 2π の整数倍の時であるから、そのような状況は実空間における格子点を \vec{R} とすれば(逆格子点の定義により $\vec{R} \cdot \vec{g}$ が常に整数であることから)、

$$\vec{q} = \vec{g} \quad (5)$$

の時に起こる。この式の絶対値をとればブラッグの法則が得られ、また実空間における単位ベクトル $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ への内積をとればラウエの式が得られる。また(5)式により回折が起こる条件を作図的に得る方法がエwaldの作図(Ewald's construction)である。さらに(4)式が与える回折ピークの強度は単位胞内の原子分布に応じて構造因子(structure factor)の二乗として変化すること、その拡がりは形状因子(shape factor)として散乱体の大きさにほぼ逆比例することを表現する。このように観察されるフラウンホーファー回折が与えるパターンは位相に関する情報を失うもののキネマティカルな範囲で散乱体の分布を忠実に反映している。

2.3 多重散乱と動力学的効果

電子の散乱振幅はエックス線の1000倍程度のオーダーであり、X線と比べ電子は物質との相互作用が桁違いに大きい。したがって弾性散乱であれ非弾性散乱であれ、一度散乱を受けた電子が試料中で再度散乱を受けるということが起こる。これが多重散乱である。

たとえば結晶性試料内で一度非弾性散乱を受けた電子がその試料内部でさらに弾性散乱を受けると、その場所が新たな電子線源となって回折が起こり蛍光板上に菊池パターンとなって現れる。一方、弾性散乱を2回以上受ける場合が多重回折であり動力学的効果(dynamical effect)と呼ばれる。定性的には図3(a)に示すように入射電子波 Ψ_0 が試料内で回折され 2θ の方向に向う回折波 Ψ_g となった後、今度は -2θ の方向に回折され再び Ψ_0 に寄与することを繰り返すということである。このようなことが起こるためには試料はある程度の厚さをもっていないとてはならない。この厚さは回折波の種類や物質の散乱能(重い原子が大きい)に左右され、消衰距離(extinction distance) ξ_g という量で特徴づけられる。(これはある回折波が励起されたとき、透過波と回折波の強度が

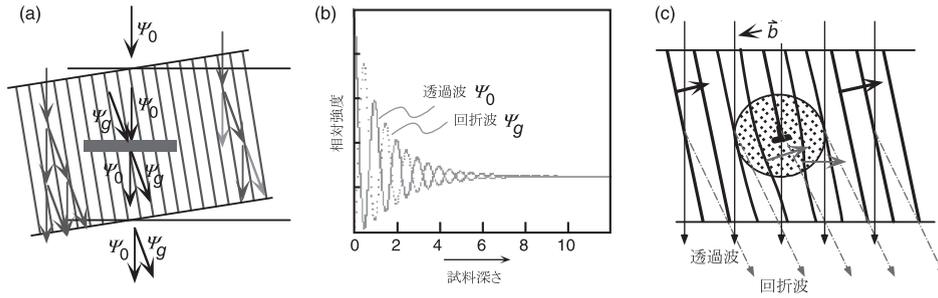


図3 動力学的效果: (a) 試料が回折条件を満たしているとき、入射波 ψ_0 は 2θ 方向に回折され ψ_g となった後、再び -2θ 方向に回折され ψ_0 に寄与するということを繰り返す、(b) 入射波 ψ_0 と回折波 ψ_g の試料深さ方向の強度変化。この図では吸収の効果は考慮している。(c) 刃状転位の周辺の歪場。面の向きが転位の周りでずれることにより回折条件が乱される。

増減する周期に等しい。) 要するに結晶における動力学効果とは透過波と回折波とが逆格子ベクトル \vec{g} で表される結晶面を媒介にして ξ_g の周期で深さ方向にキャッチボールをしながら試料中を進んでいる (図3 (b)). 特に一つの回折波のみが強く励起されている場合 (ある回折波に対してブラッグ条件が満たされた場合) を二波条件 (two beam condition) が実現されているなどという。

この透過波と回折波の振幅 (それぞれ A_0 と A_g とで表そう) の変化は弱いバネで結ばれた調和振動子の振動を表す連立微分方程式として表現することができる。

$$\begin{cases} \frac{dA_0}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_0} A_0 + \frac{i\pi}{\xi_g} A_g e^{2nisz} \\ \frac{dA_g}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} A_0 e^{-2nisz} + \frac{i\pi}{\xi_0} A_g \end{cases} \quad (6)$$

ここで波の進行方向を z としており、また \vec{s} は散乱ベクトル \vec{q} が逆格子ベクトル \vec{g} からのずれを示すベクトルで励起誤差 (excitation error, deviation parameter) と呼ばれる。 (\vec{s} は z 方向にとられるので sz というスカラー量として表される。) 上式は Darwin-Howie-Whelan の式と呼ばれ、振幅の変化を表す現象論的な式であるが、試料内の電子波を量子力学的な固有値問題として解いても同等の結果が得られる。

動力学的效果は前節で触れたキネマティカルな効果から予測される回折パターン強度分布を打ち消す方向に働き、本来禁制であるべき回折波の位置に強い強度を与えてしまうなど、電子回折パターンによる結晶構造解析を極めて困難なものとしてしまう。一方、試料中の転位や析出物などに起因する歪の分布、また異相界面の存在は透過波と回折波の振幅を大きく変えるので動力学的效果は材料の組織解析には強力な手段となる。図3 (c) にこの状況を定性的に示した。この図では散乱は一度しか起っていないのでキネマティカルな説明図と言えが、これを動力学的な範囲に拡張するためには (6) 式に歪み場の効果を加えればよい。すなわち歪みの周囲の原子位置の乱れを Δr と表すと (6) 式におけるカップリングタームの肩の sz は次のように表される。

$$sz \rightarrow sz + \vec{g} \cdot \Delta r \quad (7)$$

これによって歪み場周囲における透過波と回折波のキャッチ

ボールの状況が変化を受け、試料の下面から射出するこれらの電子波の振幅の分布が変化する。二波条件が満たされている場合、動力学的效果は (6) および (7) 式により完全に記述され、析出物や転位の周囲の歪みや積層欠陥に起因するコントラストを説明することができる。

たとえば図4 (a) には後述する明視野法によって Cu-Ti 合金の中に析出した Cu_4Ti 相の周囲に存在する歪み場に起因するコントラストを二波条件下で結像した写真である。この相はマトリックスの Cu と整合性よく析出するが 2% ほどの格子ミスマッチがあり、マトリックスに対し応力場を与える。そのためマトリックスが歪むのであるが、このとき歪んだ面の間隔に対応する回折スポットがブラッグ反射を満たすように試料を傾けると (この例の場合 220 回折波を励起) 歪み場を含む領域で透過波と回折波とのやりとりが乱され、蛍光板には写真で示すようなコントラストが現れる。これは Ashby-Brown コントラストとして知られている。一方、同様の析出物を含む試料の 001 晶帯軸に沿ってビームを入射して撮影したのが図4 (b) である。

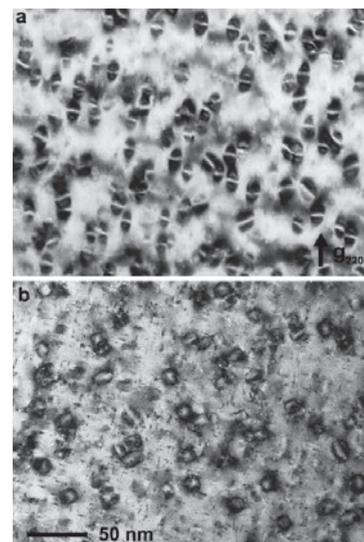


図4 動力学的效果の例 fcc-Cu マトリックス中に析出した整合析出相 Cu_4Ti (Ni_4Mo 構造) の明視野像 (001 入射). (a) 二波条件 (220 回折波 (矢印方向) を励起), (b) 晶帯軸入射。

3. 結像系

3.1 ガウス光学系

上記したように試料を通過してきた電子は様々な情報を有している。これを試料直下で見ることができればよいのだが、我々はそれができないので様々な散乱電子をレンズ等で蛍光板上（様々な記録媒体を蛍光板で代表しよう）に導き、試料下面から出てくる電子の位相や振幅を再現したり、あるいはその中で特定の電子（たとえばある方向にのみ回折された電子）のみを選びだして、原子配列や電子状態など物質の必要とする情報を抽出する。このとき基本となるのが電子波を直進する光と考え、幾何光学に従って電子の進行を記述すること、およびレンズ作用としてレンズの法則を仮定することの二点である。これがガウス光学系（Gaussian system）であり、その仮定の下での光線の軌跡を表したのがガウス光学系の光線図（ray diagram）である（図5）。

この図では物体面（object plane）に置かれた試料から透過波が散乱角 0° で、散乱波が散乱角 α （ $=2\theta$ ）でそれぞれ射出している。そしてそれぞれの波がレンズ作用を受け、一次像面（image plane）で再び交わることでそこに像が結ばれる。これが「結像」だ。このときの倍率 M は光線図から v/u で表されることがわかる。一方、図のようにレンズの口径を半径 h で表すと物体からの射出角 α および一次像面上への入射角 β が小さいときこの倍率は次のように角度でもって表現できる。

$$M = (h/u)/(h/v) = \tan\alpha/\tan\beta \sim \alpha/\beta \quad (8)$$

このように結像とは試料下面でそれぞれの方向に発散した波がレンズで集められ再び一次像面で交わることである。しかしこの図をよく観察すると透過波と散乱波はもう一箇所でも交わっている。つまり電子が出てくる物体下面の個々の位置にかかわらず、すべての透過波は点Fで、散乱波は点G

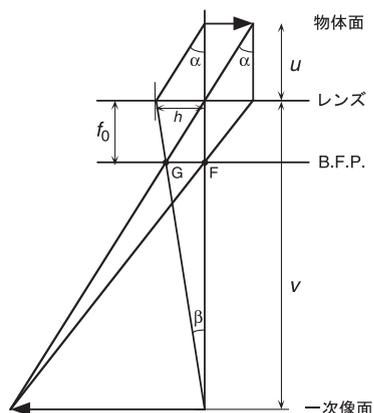


図5 ガウス光学系における光線図。物体から出てきた光はレンズ作用を受け、一次像面で再び交わり結像する。一方、後焦点面（B.F.P.）では物体から同じ散乱角ででてきた光が交わる。この光線図は上から見ても下から見ても同等であることに注意。また物体面と一次像面はレンズを介して互いに共役な面。

で交わっている。この面は後焦点面（Back Focal Plane）と呼ばれている。後焦点面には物体面上の位置に関する情報は欠落しているが、散乱波が試料下面を出てくる方向すなわち散乱角に関する情報が正確に再現されている。言い換えるとフラウンホーファー回折の近似のもとで無限遠に現れる回折パターンを、レンズ作用を利用することにより我々は後焦点面上に得ることができる。そしてこの位置に透過波あるいは特定の回折波のみを選択する対物絞り（objective aperture）が置かれ、一次像面上には制限視野絞り（selected area aperture）が置かれる。

ところで幾何光学に立脚する光線図にとって光の向きは意味を持つだろうか？この図を検討すると、仮に進行方向を逆にして光が一次像面側から入ってきたとしてもレンズの倍率が変わるだけで、物体面上で光線が交わり、像が結像されることがわかる。このように光線図とは光線（そして波）の定常状態を示したものである。さらにこの光線図を見ると物体面と一次像面は一対一の対応にあるが、このような面を共役な面（conjugate plane）と呼ぶ。レンズ系において同等の像が再現される面ということであるが、この概念はレンズが複数個存在するとき便利な道具となる。たとえばTEMのイメージモードにおいて物体面と一次像面と蛍光板は共役な面であり、一方、ビームを試料上に絞ったとき、照射系の絞りが存在する面と後焦点面は共役な関係となる。したがってたとえば試料の一部からの電子回折パターンを必要とするとき、試料上に直接覆いをかぶせ電子波を遮ることができなくても、共役な面上に絞りを置き、興味ある領域以外から出てくる電子波をさえぎることにより、目的とする領域の回折パターンを得ることができる。これが制限視野回折パターン（selected area diffraction pattern）である。

3.2 強度コントラスト

図5に示した光線図からわかるように、仮に後焦点面に置かれた対物しぼりを用いて透過波だけを選ぶと試料下面から出てきた透過波の強度分布が一次像面上で像となって現れる。これが明視野像（Bright Field image）だ。たとえば重い原子で染色されたミトコンドリアや、軽い金属の内部に存在する重い元素からなる析出相を通過する電子は相対的に非弾性的に散乱される確率が高く、その領域の透過波の強度は弱くなる。これは吸収ではないが透過波からするとあたかも電

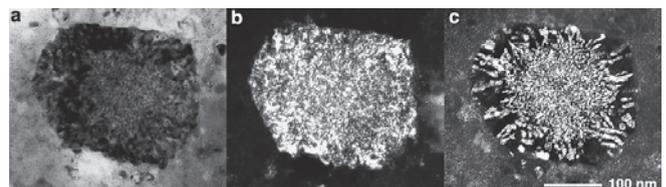


図6 明視野像と暗視野像の例（Fe-Nd-B アモルファス合金の結晶化過程において出現した準安定相）：(a) 明視野像、(b) bcc-Fe 構造に起因する基本反射（回折波）を用いて結像した暗視野像、(c) 規則相の存在に起因する超格子反射（回折波）を用いて結像した暗視野像

子が吸収されたような効果を与えるので吸収コントラストと呼ばれる。また多くの場合、回折条件を満たした領域では回折波が強くなった分だけ透過波が弱くなるのでそのような領域は暗く写る。このとき、絞りを特定の回折波を選択するように入れると試料下面におけるその回折波の強度分布が蛍光板上に映し出される。このように対物絞りをを用いて透過波以外の特定の散乱波の強度分布により形成される像を暗視野像 (Dark Field image) と呼ぶ。一例として図6に Fe-Nd-B 系アモルファス薄膜に現れた結晶相の明視野像と暗視野像 (結晶相である Fe およびこの系に現れる規則相による回折波を用いて結像) を示す。このように絞りを特定の位置に置いて必要な情報のみ抽出する方法は一種のフィルタリングと考えることができる。

透過波と回折波の試料下面における空間分布が試料中の動力学的効果を反映している場合、絞りをを用いてそれらの波だけを取り出すことにより共役な蛍光板上にはそれらの波の振幅の二乗の分布がコントラストとして映し出される。この場合、明視野像と暗視野像は必ずしも相補的ではない。たとえば結晶中で積層欠陥はイントリシックであるかエキセントリックであるか、また試料中を斜めに貫いている方向によってコントラストの現れ方が異なる。一例を図7に示したが、逆にこの種のコントラストから異相界面の性質を決めることができる。いずれにしても、明視野法や暗視野法において共通することは蛍光板上に映し出されるのはあくまで試料下面での一つの波の強度の分布がもたらすコントラストであるということである。そのため、これらのコントラストは強度コントラスト (amplitude contrast) と呼ばれる。

3.3 位相コントラスト

ここまでは電子波を光線と考えてきたが、実際には光も電子も波としての性質を持っている。そこで先に進む前に幾何光学的に考えたレンズ作用を波動光学の立場から見直してみよう。波動光学では波の進行はそれぞれの波面が二次球面波の基点として作用し、波の進行はそれら球面波の重畳として表される。これがホイヘンスの原理 (Huygens' principle) であり、レンズ作用は光学レンズの屈折率が1より大きいことから (波長が短くなるので) 図8に示すようにも与えられる。この結果、幾何光学と波動光学は等価であることがわかるが、この考え方に立脚した結像理論はアッペの理論

(Abbe's imaging theory) と呼ばれる。この図が示すようにガウス光学系では共役な面上の対応する点の間でレンズの異なった場所を通過することに起因する幾何学的な長さの相違はあっても、異なった光路から辿り着いた波の波面は同位相である (だからレンズ作用が起きる)。

さて強度コントラストでは物体面上 (厳密には試料の下面) の一つの方向に進む波の強度の分布が共役な蛍光板上に映し出される状況を考えてが、物体面上の異なった位置から異なった方向に射出した複数の波が同時に絞りを通過することを許し、それら多数の波を用いて一次像面に物体を結像することを考えよう。この場合、蛍光板の各点には様々な振幅や位相を持つ複数の波が到達し、それらが足し合わされた結果としての強度分布が現れる。したがってレンズ系が完全な場合、試料下面からの出た透過波 (前方散乱波) や回折波の有する位相と振幅がそのまま共役な面上で再び足し合わされ、複数の波からなる干渉模様がコントラストとなって記録される。これが多波像とか位相コントラスト (phase contrast) と呼ばれているものである。

たとえば簡単のため位相のずれが一様となる均一な物体のある領域に重い原子が存在する状況を考えてよう。(この領域では非弾性散乱も強く起きるから、仮に対物しぼりを入れ透過波のみを選べば吸収コントラスト (明視野像) として暗く現れるだろう。しかしここでは弾性散乱成分を考え、また絞りをはずした状況を考える。) この領域を通過してきた弾性散乱電子は試料内を通過中に深いポテンシャルを感じているから、試料下面からでてきたときには他の領域から出てきた電子に比べ位相が遅れている。一方、他の領域からの散乱波は位相の遅れは小さく一様である。このように位相の異なった波が蛍光板上に到達するとどのようなになるだろうか? 仮に重い原子を通過した領域の波と他の領域からの波の位相差が π だとすると波の足し合わせの原理により、そのような領域は波が打ち消しあうから周囲より暗く見えるだろう。つまり試料下面から出てくる波の振幅はすべての領域で同一であっても位相の相対的なずれの空間分布がコントラストとなって蛍光板上に現れる。

結晶からの位相コントラストはこの特殊な場合と考えることができる。すなわち入射波に対してある原子列が平行になるよう晶帯軸を立てれば、位相のずれた領域が周期的に生

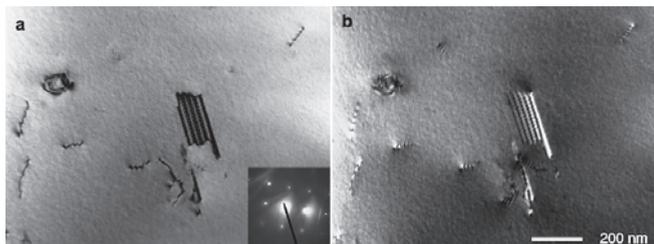


図7 積層欠陥の観察例 (オーステナイト系ステンレス): (a) 明視野像 (挿入写真は二波条件を示す制限視野回折パターン)、(b) 暗視野像. コントラストが相補的でないことに注意。

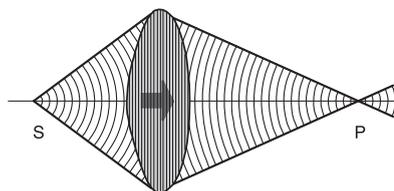


図8 レンズ作用の波動光学的説明. ガラスの屈折率は1より大きいため真空-ガラス界面が曲率を有するとレンズ作用が起る。完全なレンズでは光路にかかわらず点SからPまで同位相の波が到達する。

じ、これらの領域から射出した複数の散乱波と透過波が後焦点面を通過した後、蛍光板上に再度で足し合わされ、コントラストとなって現れる。単純には回折格子による回折波がもたらす干渉稿であり、光学系が完全であれば回折格子が再現されると考えてよいが、このことをもう少し厳密に表現するには次のように考える。まず、すべての周期構造はフーリエ級数の和で表現できることを利用して z 方向に進む電子が試料の各場所 $\vec{r}_j(x,y)$ を通過するときを感じるポテンシャルを

$$V(\vec{r}_j) = \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}} e^{2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}_j} \quad (9)$$

と表現しよう。一方、ポテンシャル $V(\vec{r})$ を通過してきた散乱波の \vec{q} における振幅 $\vec{A}(\vec{q})$ は (4) 式と同様に各場所から出てきた波の足しあわせの結果として次のように書ける。

$$\vec{A}(\vec{q}) = \sum_j V(\vec{r}_j) e^{-2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (10)$$

これは要するにフラウンホーファー回折が与える振幅の分布、あるいは同等に後焦点面の \vec{q} で指定される位置を通過する波の振幅の分布を表しているだけなので、(9) を用いて展開しよう。

$$\vec{A}(\vec{q}) = \sum_j \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}} e^{2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}_j} e^{-2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}_j} = \sum_{\vec{g}} \sum_j V_{\vec{g}} e^{2\pi i (\vec{g} - \vec{q}) \cdot \vec{r}_j} = \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}} \delta(\vec{g} - \vec{q}) \quad (11)$$

結局、周期構造からの回折パターン上の $\vec{q} = \vec{g}$ における各ピークはポテンシャルのフーリエ係数に対応しているということになる。蛍光板上の各点にはこれらの波が足しあわされて到達するから、蛍光板上の座標を \vec{R} で表し振幅の分布を $A_S(\vec{R})$ とすれば共通項を省略して次のように書かれる。

$$A_S(\vec{R}) = \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}} e^{-2\pi i \vec{g} \cdot \vec{R}} \quad (12)$$

これは (9) 式と同じ内容を持っているから、レンズ系が完全であれば蛍光板上には試料のポテンシャルが再現されるということになる。

以上のように位相コントラストではポテンシャルを感じて出てきた複数の電子の位相のずれを問題とし、またレンズ系が完全であれば蛍光板上ではポテンシャルの分布そのものが再現されることがわかった。試料が厚ければ電子が試料を通過する際に受ける位相変化も大きいので試料の厚さは位相コントラストを計算するときの基本的な因子の一つである。しかし我々のレンズ系は完璧ではなく結像過程そのものによって散乱波の位相がずれてしまう。ここに収差の存在を考える必要がある。

3.4 収差の存在

振幅はわずかな光路差には影響されないが位相は波長のオーダーの光路差の影響を敏感に受ける。ガウス光学系は球面レンズから構成されるレンズ系をフェルマの原理に従って記述するときの最も粗い近似 (paraxial theory) の結果として導かれるが、その近似を一つあげたときに必然的に現れるのが球面収差 (spherical aberration) である。直観的には光軸から遠い領域を通る光ほどより強く曲げられるということ、定量的にはこの収差が存在するときの焦点距離は物体面

において散乱される光が光軸となす発散角 α に対して

$$f = f_0 - C_S \alpha^2 \quad (13)$$

で表される。ここで f_0 は収差がないときの焦点距離であり、 C_S は球面収差係数である。球面収差の存在は現実のレンズ系ではガウス光学系が成立しないことを意味し、電子顕微鏡で得られる像に様々な影響を及ぼす。

まず幾何光学という立場からするとガウス光学系では共役として扱ったそれぞれの面がもはやそのようには扱えないことを意味する。たとえば物体面に対する一次像面が実はレンズに対する発散角 α に依存していくつも存在するということになる。図 9 にこの状況を誇張して示した。このように光軸のより外側を通る波によりもたらされる像はガウス光学系が与える本来の共役な像の位置からより、 $MC_S \alpha^3$ だけ光軸に近い方向に (さらに $M^2 C_S \alpha^2$ だけ対物レンズ側に) ずれて結像される。このことは高分解能電子顕微鏡など比較的高い倍率で対物しぼりを外したときに、特定の光軸上より遠いところを通過する回折波に起因するぼやけたコントラストが得た像から少しずれて現れるなど日常的にも観察される。また逆に、非常に小さな制限視野絞りで試料の一部分を選んでも微小領域からの制限視野回折パターンは得ることができず、選ばれた視野と回折パターンとの対応は数 100 nm 程度が限度である。(たとえば加速電圧 200 kV, C_S の値が 1.2 mm 電顕で Fe の 400 反射による像のずれは物体面上に換算して約 50 nm となる。)

一方、波動光学の立場からすると図 8 に示したレンズ作用に修正を加えなくてはならない。すなわち発散角が大きな波はガウス光学系という共役な点に同位相で到達しない。(このことは波面収差という言葉で表されることがある。) これは位相コントラストに本質的な効果を与える。すなわち物体面上のある点から散乱角 α で出た波は α が大きいほど余計な光路を辿ることになり、位相が遅れる。この問題への現

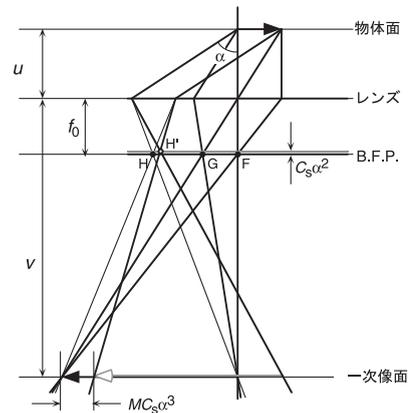


図 9 球面収差が存在するときの光線図 (F, G, H はガウス光学系で与えられる光路上の点, H' は球面収差のある場合)。物体からの散乱角 α で射出しレンズの外側を通過する電子に対して焦点距離は $C_S \alpha^2$ だけ短くなり、像の位置も $M C_S \alpha^3$ だけずれる。

実的な対処方法は、球面収差で電子波が曲げられすぎるとい
うのであれば、対物レンズの励磁をアンダーフォーカス側
(弱励磁側)に下げ、その曲げ具合を初めから少なくしよう
というものである。しかし位相のずれに対して球面収差は散
乱ベクトル q の 4 乗で効くのにに対し、ディフォーカスによる
修正は 2 乗で効くので、この対処方法は散乱ベクトルのすべ
ての領域にわたって効果を持つわけではない。この球面収差
とディフォーカスとの駆け引きとして与えられる位相のずれ
は q の関数として表現でき、収差関数 (aberration function)
 $2\pi\chi(q)$ と呼ばれる。

$$2\pi\chi(q) = \pi\Delta f\lambda q^2 - \frac{\pi}{2}C_s\lambda^3 q^4 \quad (14)$$

この式の意味するところは実空間の各点から様々な発散角
で出ていった情報は、逆空間におけるそれぞれの散乱ベクト
ルで指定される位置を経由して再び実空間の共役な各点に伝
わるべきなのに、それぞれの q が指定する場所では収差関数
が与える位相のずれがさらに加わってしまうので、像がきち
んと再現されないということである。実際我々が観察するの
は強度分布であるので、像面に到達する波を予め (複素共役
量をかけることによって) 強度に直してしまうと、結局、逆
空間において情報が伝わる際に引き起こされる位相のずれを
+1 から -1 までの逆空間における情報の反転として表すこ
とができる。この関数は収差関数を被関数とするサイン関数
 $\sin(2\pi\chi(q))$ となり、位相コントラスト伝達関数 (phase con
trast transfer function, CTF) と呼ばれる。

$$\sin(2\pi\chi(q)) = \sin\left\{\pi\left(\Delta f\lambda q^2 - \frac{1}{2}C_s\lambda^3 q^4\right)\right\} \quad (15)$$

仮に CTF の値が 1 であればその範囲の情報は正確に伝わ
るといことであるが、実際には、球面収差とディフォーカ
スの効果が q に対して異なるので q の値の大きい領域では
CTF は激しく振動し、像の解釈を困難なものとしてしま
う。しかしながら散乱ベクトル q の大きい領域は試料の高い
空間周波数を反映しており分解能に直結するので、できる
だけこの均一な領域を広く取りたい。そのため、CTF がい
ったん $\sin 2\pi/3 = 0.866$ だけ下がることを認めることとし
よう (図 10)。このようにして CTF が現実的に最大に広がる
ときのディフォーカス量がシュルツァーディフォーカスであり、

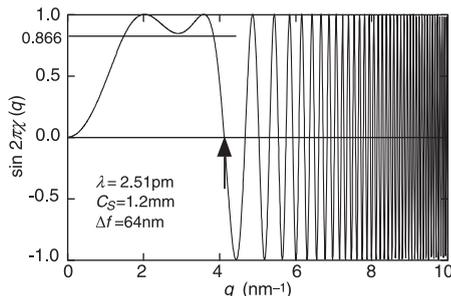


図 10 シュルツァーディフォーカスの場合の CTF の例。CTF
がいったん $\sin 2\pi/3$ だけ下がることを許し、比較的均一な領域
を拡げる。矢印の位置がこの場合に定義される分解能。

そのときの分解能 (CTF が最初にゼロとなる点を持って定
義される) をシュルツァー分解能と呼ぶ。これらの量は次式
で与えられる。

$$\Delta f_{\text{Scherzer}} = \sqrt{\frac{4}{3}C_s\lambda}; \quad \Delta r_{\text{Scherzer}} = \left(\frac{3}{16}C_s\lambda^3\right)^{1/4} = 0.66(C_s\lambda^3)^{1/4} \quad (16)$$

この分解能が与える散乱角以上で散乱される回折波はその
位相が大きく振動し、コントラストの解釈を困難にしてしま
う。しかし現実の電子顕微鏡では加速電圧、レンズ電流の不
安定性、さらに試料に入射するビームの非平行性などがあり、
それぞれが電子の波長とレンズ作用を与えるのにそもそも
必要なローレンツ力、設定したつもりのディフォーカス
量、CTF に現れる散乱ベクトルそのものに不確定性を与え、
最終的に実空間の細かな情報が伝達される領域そのものに限
界を与える。これは散乱ベクトルの関数として図 11 で示す
ような包絡関数 (envelop function) として表され、その関数
が実質的にゼロとなる点を越えて情報は伝わらない。これを
情報限界 (information limit) と呼ぶ。

以上のことから現実の位相コントラストはポテンシャルの
異なる試料上の各点を通じた電子の位相に加えて結像過程
での位相のずれを反映したものとなる。試料が決れば試料厚
さ t が実空間すなわち試料下面における電子の位相分布を決
め、顕微鏡が決れば (通常は C_s が固定されているので)
ディフォーカス量 Δf が結像系の位相変化を q の関数として
与えてくれる。したがって位相コントラストの正しい解釈に
は試料の厚さとディフォーカスを関数としたシミュレーショ
ン結果と比較することが必須である。図 12 に Al-Li-Cu 系合
金において Al マトリックス中に GP ゾーンと呼ばれる Cu 単
原子層の周囲に Al_3Li が析出したときの位相コントラスト像
とシミュレーション結果を示す。このように観察されたコン
トラストが一見異なってもシミュレーションにより同一の構
造を有していると確認できる。

3.5 STEM

STEM では細く絞られたビームを試料上に走査し、試料の
下面からでてきた電子波を検出器で広い、走査に同期させて
モニター上に表示することにより像を得る。したがって
STEM 像の分解能はプローブの大きさで決まる。一方、モニ
ター上にどのようなコントラストが現れるかということは入

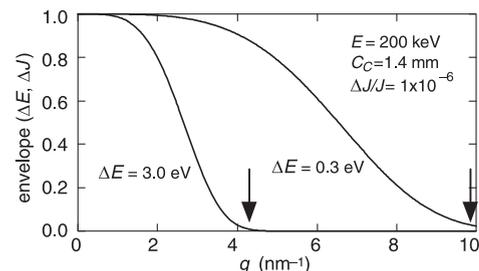


図 11 電子のエネルギーのバラつきに起因する包絡関数の例。
矢印の位置がこの場合に定義される分解能。矢印の位置が情報
限界。

射電子と試料との相互作用およびどのような散乱波が検出器に入るのかということに依存し、具体的には試料に対する電子の入射角 α_p と検出器から試料を見込んだ取り込み角 α_d に依存する。

まず、ビームを絞るということは電子源を縮小するということであるから幾何光学的には図 5 に示された光線図と逆の経路を電子が辿ることになる。この状況を図 13 に示し

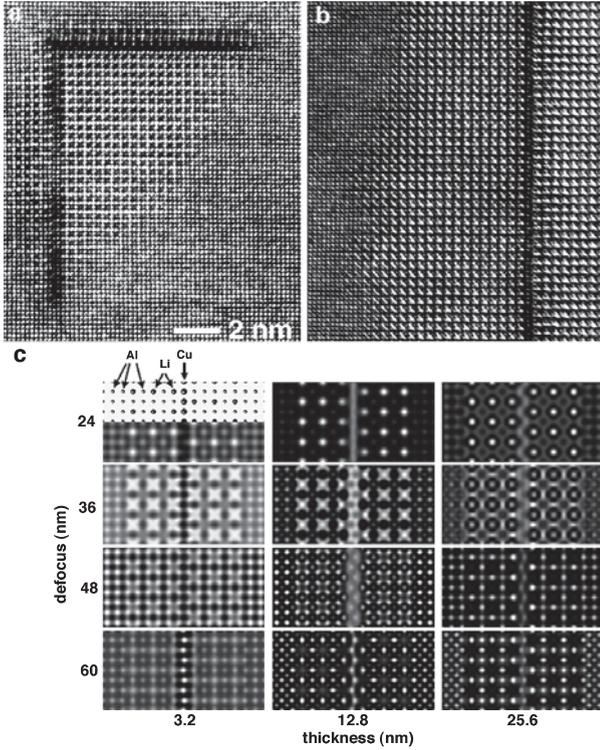


図 12 位相コントラストの例：(a), (b) Al マトリックス中に析出した GP ゾーン (Cu 単層) とそれを取り囲む Al_3Li 相の位相コントラスト。(c) シミュレーション結果 (シェルツァーディフォーカスは約 48nm)。(a) と (b) とは同一の構造であることがわかる。

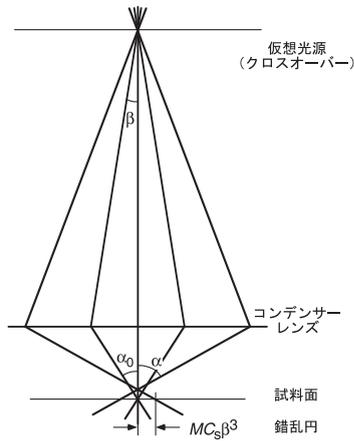


図 13 コンデンサーレンズによる試料上への電子の収束。クロスオーバーの大きさは β/α となり、試料に対する入射角 α 大きいほどスポットサイズは小さくなるが、一方で照射系の球面収差による限界が存在する。

た。このように縮小率が大きくなるほど試料に対する入射角 (この図では α) が大きくなる。これはレンズの外側を通すということに相当するが、球面収差があるため一点に集束させたくともビームは広がってしまう。すなわち現在の電子顕微鏡においてスポットサイズの最小値 (同等に実用的に用いられる電子の入射角 α_p) は照射系の球面収差で決められる。そしてそれ以上の角度で持って試料に入射する電子はスポットサイズを広げてしまうので通常は照射系の絞りによってさえぎる。このビームが絞れている角度範囲を調べる簡単な方法は Ronchigram をとることである。つまりアモルファス状試料にビームを絞り BFP 上の像を見ることにより、ビームが絞れている角度範囲内では均一なイメージが確認できるがその外側では (球面収差のため試料上ではなくその上にビームが絞られるので) アモルファス特有のメイズパターンが歪んだ実像として BFP 上に現れる (図 14)。

検出器も明視野検出器 (BF 検出器) と暗視野検出器 (DF 検出器) とに大きく分けられる。これらの検出器は電子顕微鏡の中の決った位置に置かれるがカメラ長を選択することで取り込み角を選択することができる。まず高角円環状暗視野検出器 (HAADF 検出器) は熱散漫散乱 (thermal diffuse scattering, TDS) を受けた電子の寄与が支配的な高角側 (100mrad 程度) に置かれる (図 15 (a))。TDS の効果が大きく現れるわけだが、熱振動をしている原子からの散乱とはいえ基本的な散乱過程はクーロン力であり、試料を構成する原子の原子量 Z が異なると走査像には試料中の重い原子の分布が顕著に現れる。すなわち基本的には STEM-HAADF 像は入射ビームのスポットサイズの分解能で Z コントラストを与えてくれる。

一方、低倍での STEM-BF 像は STEM-HAADF 像と相補的な関係にあるだけではなく、動力学的効果を反映したものとなる。これは試料に対する入射角が先に述べたように収差補正のない場合でも 10mrad 程度と比較的大きいこと、多くの場合、明視野検出器の取り込み角もある程度の大きさを持っていることに起因する。すなわちビームを収束ということは試料に対する電子波の入射角をいわゆる平行入射 ($\alpha_p=0$) から照射系の絞りで制限されるまでの範囲で連続な成分がすべて同時に試料内に入るということであるから、い

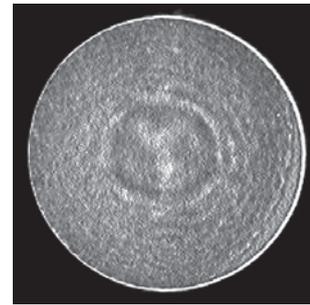


図 14 Ronchigram の例。周囲の円が照射系絞りの影でこの場合 30mrad (半角、図 13 の α に対応) の入射角。図中の比較的均一な領域が球面収差の影響を受けていない領域 (α_0 に対応)。

いずれかの成分が結晶性の試料に対して何らかのブラッグ条件を満たしている可能性は常にある。またブラッグ条件を満たさなくともエバルド球近傍に存在する逆格子点は散乱体の大きさに起因する形状因子を反映した散乱強度を持つので、現実には複数の反射が励起されていることになる。今、その効果が最も強く現れる例としてブラッグの条件を考えると、図 15 (b) から $\alpha_p + \alpha_{BF} > \theta$ である面がこの条件を満たしている (たとえば 200kV で鉄の 110 面に対して $\theta = 6 \text{ mrad}$)。これは収束電子回折におけるコッセルパターンを得る条件と同じであり、比較的 low 倍における STEM-BF 像とは走査プローブが照射する各点から明視野検出器に入った透過ディスクの強度を実空間に対してプロットしたものと言える。このような理由で STEM-BF 像は基本的に多波による動力学的効果を反映し、特に照射角と検出角で与えられる $\alpha_p + \alpha_{BF} > \theta$ という範囲にブラッグ条件を満たす面が存在すれば (ビームは α_p の範囲でロックアップされていると考えてよいので)、敢えて試料を傾斜させ二波条件を探さなくとも、転位などの歪み場があると暗いコントラストを呈し、また等厚縞なども観察される。(信号量を多くするためには α_{BF} を大きくしたいが、一方で回折波が明視野検出器に入るので、 α_{BF} は両者の兼ね合いで決められることが多い。) 図 16 に Al-Ag 時効析出合金を例にとって STEM-BF 像と STEM-HAADF 像とを比較した。

それでは原子間隔を分解するほどにビームをしぼったときの STEM-BF 像はどうなるのであろうか? ここでは定性的に考察するために、まず位相コントラストを得るときの現実的な状況を考えよう (図 15 (c))。3.3 および 3.4 節で述べた位相コントラストを得るためには平行入射が理想的であるが、現実には明るさを確保するためビームはある程度絞られる。このときの入射角を α_{in} と表すとこれは α_p より小さい。

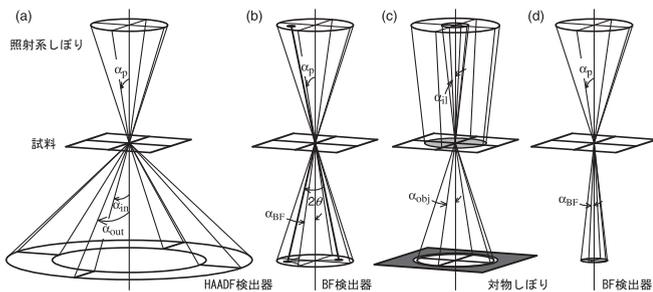


図 15 試料に対する電子の入射角と検出器の位置関係: (a) STEM-HAADF 法. 検出器は主に熱散漫散乱電子を検出する高角に置かれ、主に試料中の原子量の差を反映した Z コントラストが得られる、(b) STEM-BF 法. 入射角 α_p と取り込み角 α_{BF} が同程度のとき透過波は最大の効率で検出されるが同時に一部の回折波も取り込まれる。また $\alpha_p + \alpha_{BF} > \theta$ を満たした面の存在に起因する動力学的効果を反映した走査像が得られる、(c) HRTEM 法. 現実には有限の照射角 α_{in} で電子は入射し、またシェルツァー分解能もしくは情報限界が与える実効的な対物しぼりの見込み角 α_{obj} が存在しその範囲の回折波が位相コントラストを形成する、(d) STEM-BF 法. 明視野検出器の取り込み角 α_{BF} が HRTEM 法における α_{in} と同程度になると相反定理により走査像は HRTEM 法と同等のコントラストを与える。

一方、位相コントラストに寄与する散乱波は通常はシェルツァー分解能あるいは情報限界より小さな散乱ベクトルを持ったものであり、それ以上の散乱角の回折波はコントラストに寄与しないから通常、それらの波を除去するために大きめの対物絞りが置かれる。この絞りが試料を望む角度を α_{obj} と表すと、これはおおよそ通常の STEM において試料上にプローブが入射する角度 α_p のオーダーである。位相コントラストではこの取り込み角の範囲の回折波が結像に寄与している。

一方、STEM-BF の場合はこれと反対で図 15 (d) に示すようにビームは入射角 $\alpha_p \approx \alpha_{obj}$ で試料上を走査され、また同位相のビームが試料に入射する。そしてこの範囲の様々な方向から同時に入射した波のうち光軸方向に散乱された‘平行な散乱波’が試料下面から射出するときに重畳され、取り込み角 α_{BF} の範囲で明視野検出器に飛び込み、その強度がシグナルとなってモニター上に現れる。この過程において、光軸に沿った方向に進む散乱波が受ける位相変化は、位相コントラストにおいて光軸に平行に入射した電子がそれぞれの角度に散乱したとき受ける変化に等しい。なぜなら同一の試料、同一のポテンシャルであり、定常状態において引き起こされる変化はビームの向きには依存しないからである。その結果、入射波の各成分が受ける変化がポテンシャルの深い領域とそうでない領域とで異なり、結果として走査像ではあるが通常の位相コントラストと同様のコントラストがモニター上には現れる。すなわち STEM-BF における各点での強度はそこに入射する入射角 α_p の範囲の多数の波が光軸方向に散乱

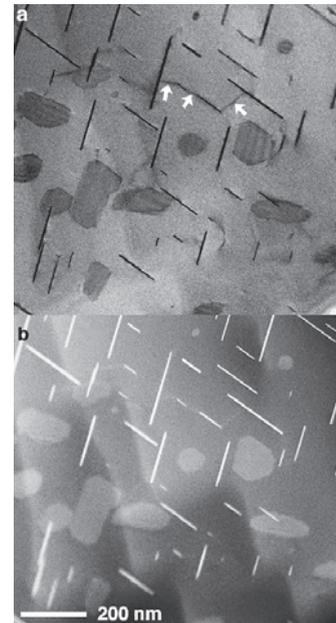


図 16 (a) STEM-BF 像と (b) STEM-HAADF 像の例. fcc-Al マトリックス中 ([110] 入射) の {111} 面上に析出した γ' 相 (Al_2Ag)。矢印で示したように転位に起因するコントラストが STEM-BF 像でははっきり観察されるのに対し、STEM-HAADF 像ではほとんど見えない。

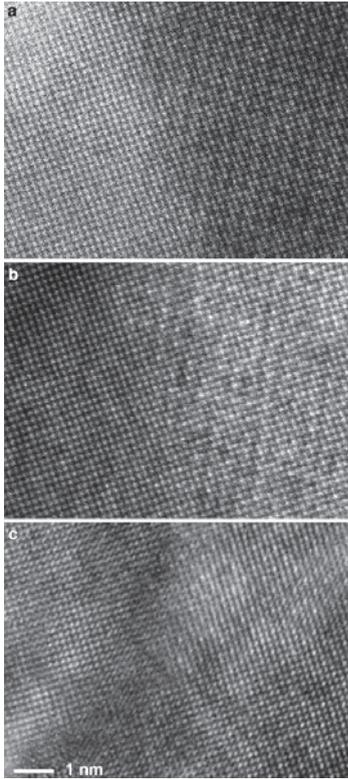


図 17 高分解能 STEM 像と HRTEM 像の比較。(a) STEM-HAADF 像, (b) STEM-BF 像, and (c) HRTEM 像. それぞれの像の左側が Cu マトリックス (fcc [100] 入射入射), 右側が α -Cu₄Ti 析出物. Ti 原子カラムの位置が HAADF 像では暗い点 STEM-BF および HRTEM 像では明るい点として見えるのに対し, Cu マトリックスはすべての像において Cu 原子カラムが明るいコントラストとして現れている. ((a) と (b) は同一の領域, (c) は同じ試料の異なった領域から撮影.)

された散乱波の干渉の結果である. そして散乱波と透過波の干渉によって生じる強度が試料中のポテンシャルの周期と同様に变化し, 走査像に現れる. このように STEM-BF 法は通常の位相コントラストにおける結像過程を逆転したものと同等であり, 得られるコントラストも分解能の範囲で同等である. このことを相反原理 (principle of reciprocity) という. (別の言い方をすれば真空中の電子の波動関数と試料中の電

子の固有状態を表す波動関数 (ブロッホ波と呼ばれる) とは試料表面で連続しており全体で定常状態をなしているため, それを上から見ようと下から見ようと (系全体の境界条件として電子波の同位相側を上側と置こうと下側と置こうと) 同等である.) 図 17 に Cu-Ti 時効析出合金を例にとって STEM-HAADF 像, STEM-BF 像および HRTEM 像を比較した.

4. おわりに

以上, 駆け足で TEM のコントラストに与える要因をまとめた. 編集部から TEM 像の解釈というテーマを与えられたときはその意味するところの深さに一瞬たじろいでしまったが, 紙面の制約もあり基本に帰って電子と物質の相互作用および結像という観点からこの両者がコントラストに与える効果として知っておきたい事項のみを記すこととした. また現実の電顕では収差の存在が様々な形で TEM の動作そのものと得られるコントラストに影響を及ぼしていること, また STEM は応用上重要なだけでなくそのコントラストの解釈には実は TEM と同じ知見が必要であることを強調したく, この二点を本稿に含めた. 筆者の浅学のため, 意図するところが伝わらなかった点多々あると思うが, 本学会の会員のみなさまの見識の高さに甘えてお許し願いたい. 本稿で用いた写真のいくつかは八百川律子氏 (現シチズンテクノロジーセンター (株)), 奥西栄治氏 (日本電子 (株)), 西尾理実氏 (現イビデン (株)) との共同研究の結果であり, ここにお礼申し上げる.

文 献

- 1) 進藤大輔, 平賀賢二: 材料評価のための高分解能電子顕微鏡法, 共立出版 (1996)
- 2) 坂 公恭: 結晶電子顕微鏡学, 内田老鶴園 (1997)
- 3) 田中通義, 寺内正巳, 津田健治: やさしい電子回折と初等結晶学, 共立出版 (1997)
- 4) 進藤大輔, 及川哲夫: 材料評価のための分析電子顕微鏡法, 共立出版 (1999)
- 5) 今野豊彦: 物質からの回折と結像, 共立出版 (2003)
- 6) 宝野和博, 弘津禎彦 (編著): 金属ナノ組織解析法, アグネ技術センター (2006)