

電子顕微鏡による電子線回折図形の測定精度の検証

荒井 重勇、日影 達夫、森田 千明

工学研究科・工学部技術部 分析・物質技術系

1. はじめに

セラミックスなど材料の組成が明らかでない物質の結晶構造を調べる際、X線回折装置と透過型電子顕微鏡がよく用いられる。X線回折装置の場合、多くの結晶粉体をガラス管等に充填した試料を用い、その特徴として空間的な広がりをもった領域での平均的周期構造を反映した情報を得ることができる。すなわち、個々の結晶粒についての違いは調べられないが、数多くの結晶粒から平均化された格子定数等を高精度（0.0001 nm 程度）に求めることができる。図1は窒化珪素の1種、サイアロン（Si-Al-O-N）をX線回折装置で測定したX線回折図形である。サイアロンには α 相と α' 相があり各結晶の格子定数は α が0.782nm、 α' が0.775nmであり、ごく小さな値しか違わないが図1には α 相と α' 相の回折角の違いが明瞭に表れている。

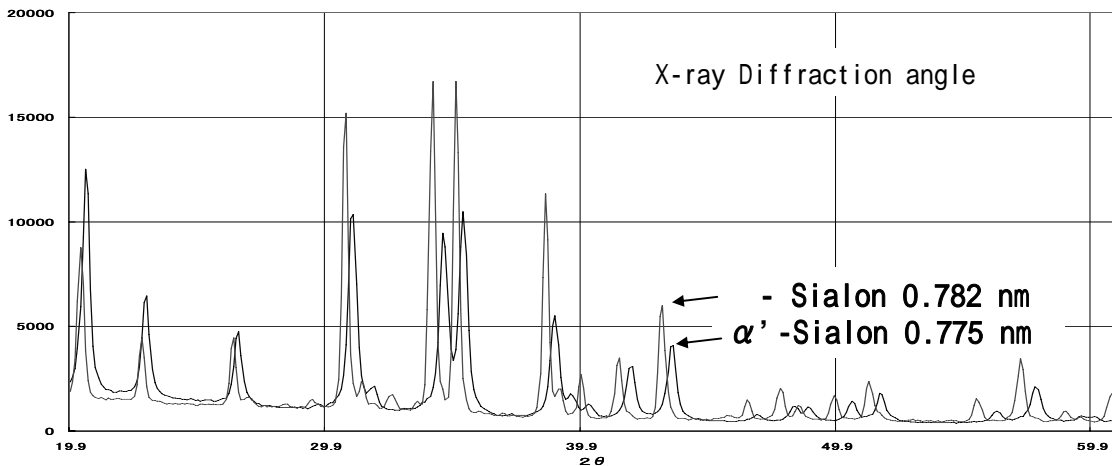


図1 サイアロン α 相と α' 相のX線回折図形

それに対し電子顕微鏡は磁界レンズで電子を収束できるため、像を大きく拡大（数千倍から数千万倍）し、結晶粒内の局所的領域の微細情報を原子レベルまで拡大することができる（図2はサイアロン α 相の高倍率像：倍率約1000万倍）。

しかしながらその反面、像を大きく（数千倍から数千万倍）拡大するため一般的に格子定数などの精密な測定時には誤差を含むため、注意が必要となる。電子顕微鏡の誤差要因として加速電圧や磁界レンズの電气的変動があるが、それ以外にも試料の厚さの違いによる対物レンズのフォーカス電流の違いなどがあり、通常、表示倍率から数パーセント誤差が

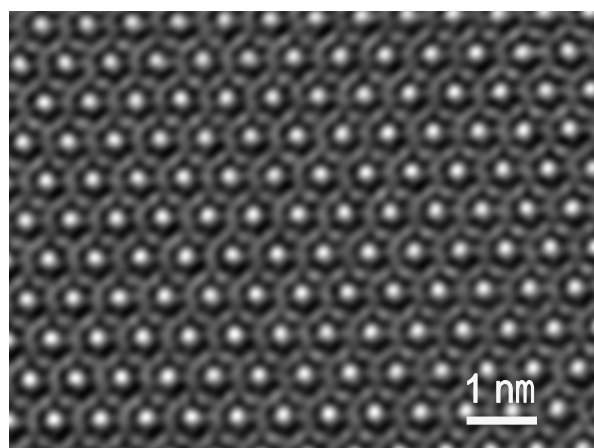


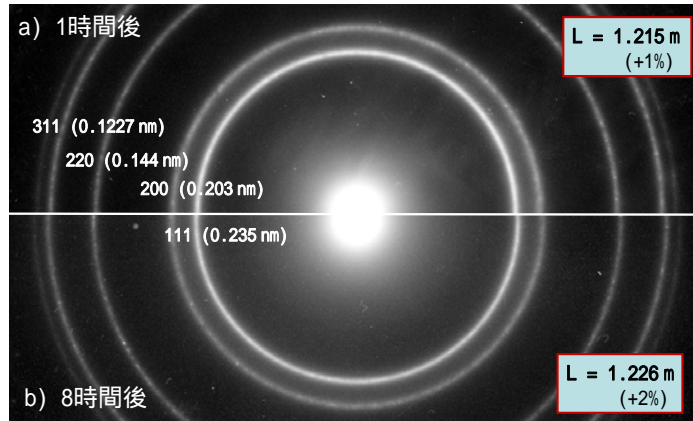
図2 サイアロン α 相の高倍率像

あるといわれている。

本研修では、結晶の周期構造を求める場合に用いる電子回折図形の倍率誤差を計測し、誤差原因と最も誤差が少なくなる観察条件を求めること、サイアロン 相と '相のような微小な周期構造の違いを電子回折図形で捉えられるか検証することを目的とした。

2. 実験方法

電子顕微鏡は日立透過型電子顕微鏡 H-800 を用い、標準試料として金微粒子の蒸着膜を用い、金の電子回折図形を 200kV で撮影し、その電子回折図形からカメラ長 (L: 拡大倍率に相当) を測定した (図 3 参照)。



3. 実験結果

3.1 カメラ長の時間変動

図 3 は金微粒子の電子回折図形 (デバイリング) であり、a) は装置を始動して 1 時間後、b) は 8 時間後のカメラ長 1.2m の場合の回折図形である。各リングは金結晶の面間隔 (内側から 111(0.235 nm)、200(0.203 nm)、220(0.144 nm)、311(0.1227 nm)) を示し、a) と b) のリングサイズを比較すると大きさが異なっていることが分かる。

これは時間によりカメラ長が変化していることを示し、この変動はレンズ電流によりコイルにジュール熱が発生し、熱でコイルの抵抗値が変化するためである。

この面間隔 (d_{hkl}) の値とデバイリングの半径 (r_{hkl}) から正確なカメラ長 (L) をブラッグの公式 ($r_{hkl} \times d_{hkl} = L$, : 加速電子の波長) から求めることができる。

装置を起動してからの時間毎のカメラ長変化を図 4 に示す。図 4 より、装置を起動後およそ 3 時間でカメラ長のドリフトは 0.01m/h 程度であったが、表示倍率 1.2m より実測値は 2% 程度誤差を含んでいた。

この顕微鏡のカメラ長は 5 段階に切り替えられるため、1.2m 以外のカメラ長を測定した。その結果、表示 0.4m の場合 0.433m (誤差 9%)、0.8m は 0.8m (5%)、1.6m は 1.652m (3%)、2m は 2.050m (2%) という値であり、それぞれ数% の誤差を含んでいた。

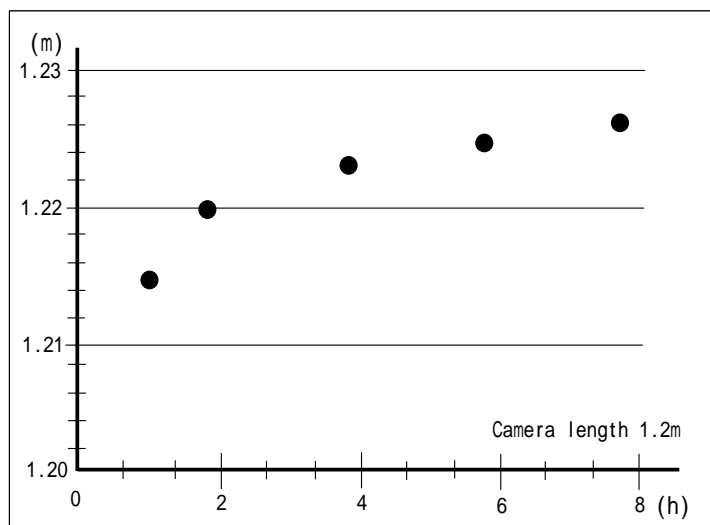


図 4 カメラ長 1.2m の装置起動後の時間ドリフト
縦軸はカメラ長 (m)、横軸は時間

3.2 加速電圧の測定

3.1 において電子回折図形を実測した結果、表示倍率と実測値の間には2%以上の誤差があることが判明した。誤差が生じる原因として、電子顕微鏡の加速電圧あるいはレンズの拡大誤差が考えられるため、初めに加速電圧の絶対値を測定した。

加速電圧は図5のように結晶構造が判明している単結晶の電子回折図形を用い、2組以上の交差する菊池ラインを撮影する。それらの幅と交差する角度から菊池ラインの指数とその晶帯を決定すれば、カメラ長に依存することなく加速電子の絶対波長が求められ、波長から加速電圧が決まる。図5はアルミニウムの110方位から観察した菊池ライン(白と黒がペアになる平行線)であり、計算した結果、この顕微鏡の加速電圧は 200.55 ± 0.02 kV(公称200kVに対し0.3%程度の誤差)であった。

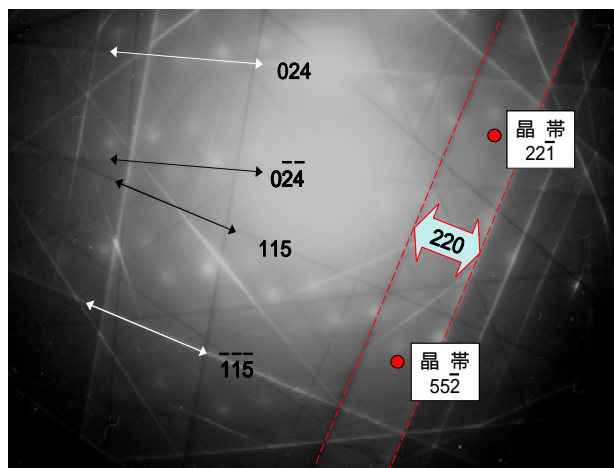


図5 アルミニウム単結晶の電子回折図形(110方位)
白と黒の平行線が一对の菊池線

3.3 レンズの拡大誤差

磁界レンズの拡大誤差として最も寄与する要因に、試料高さの違いによる対物レンズの倍率強度の変化がある。つまり、異なる厚みを持つ試料にピントを合わせる(対物レンズの電流を変える)と、対物レンズの強さ(焦点距離)が変わるため拡大倍率も変化する。従って、試料高さ位置を常に一定位置に保持する必要があり、通常、試料位置は試料傾斜中心位置と呼んでいる対物レンズギャップ中心にセットする。この位置から試料の高さを $12 \mu\text{m}$ 毎に変化させた場合のカメラ長の倍率変化を図6に示す。

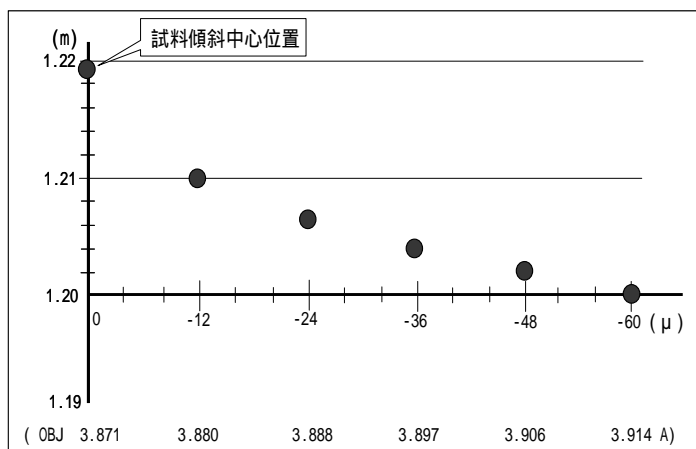


図6 対物レンズ中心位置から試料位置を下げた場合のカメラ長(1.2m)の倍率変化

以上の結果、電子回折図形の誤差に最も寄与している要因として、試料の厚み変化による対物レンズのフォーカス電流値の違いが考えられる。また、倍率表示には誤差があるため正確な試料の周期構造計測の際は、(同一の対物レンズ電流値の状態)で金のような格子定数の判明している試料を用いカメラ長を校正する必要がある。

図3の写真解析の結果、測長誤差等を含めおよそ 0.001 nm 程度の周期構造の違いが検出できた(カメラ長 1.2 m で 0.2 nm 付近の周期構造を計測した場合)。

3.4 実験例 (サイアロン 相と '相の周期構造)

図7はサイアロン 相と '相が混在した試料の電子顕微鏡像と電子回折図形である。

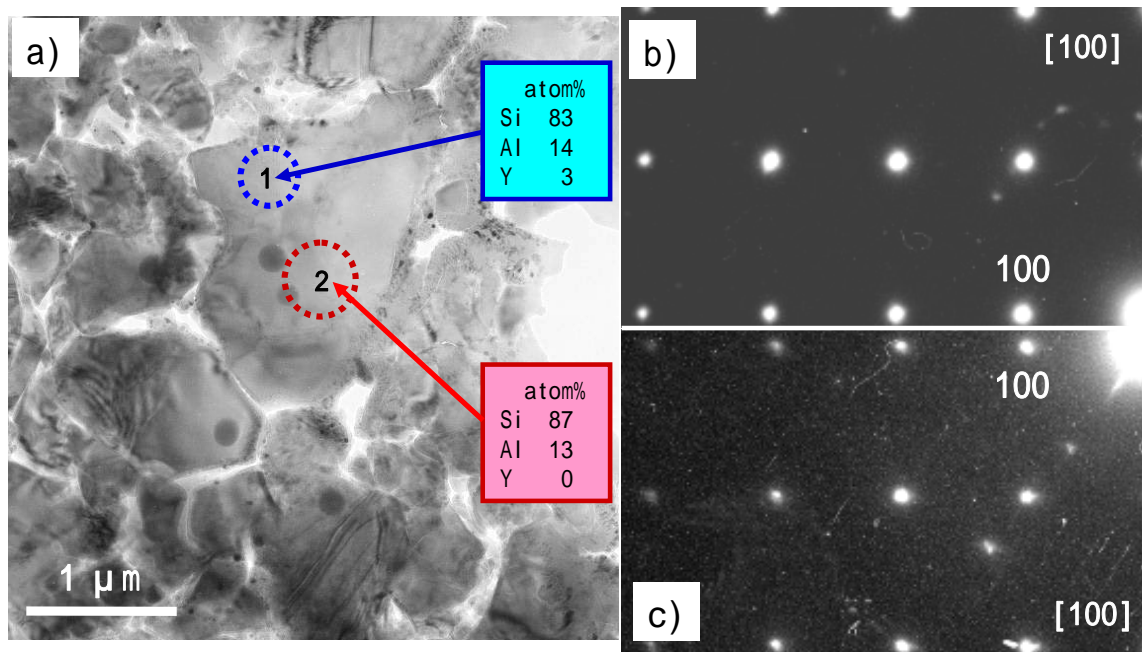


図7 サイアロン 相と '相が混在した試料の像(a)と電子回折図形(b,c)

a)中の数字はEDSによる元素定量値。b)は1の領域、c)は2の領域の電子回折図形(100方位)

窒素雰囲気下で1500度以上に γ -サイアロン($\text{Si}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_{16-y}$)を加熱すると、一部のシリコン原子が添加剤の Y_2O_3 中のイットリウム原子と置換し'相に変位するため、'相には微量のイットリウム原子を含む。図7中の1と2の領域を特性X線分光法を利用したEDS(エネルギー分散型)分析法により元素分析した結果、1の領域では微量のイットリウムが検出されたが2では検出されなかったため、1の結晶粒は'相、2の結晶粒は相と考えられるが、検出されたイットリウム濃度が極めて微量のためEDXデータだけでは判断できない。

図7b)は1の結晶粒、c)は2の結晶粒の100方位から観察した電子回折図形である。この電子回折図形を比較すると、100反射系列の回折斑点周期が若干異なっている。回折斑点周期を計測した結果、b)は 0.660 ± 0.002 nm、c)は 0.671 ± 0.002 nmであり、相と'相の理論計算値とほぼ等しい面間隔値であった。したがって、EDS分析だけでは不十分であった相と'相の結晶相の違いを電子回折図形からも証明することができた。

4. まとめ

200kV透過型電子顕微鏡H-800の電子回折図形の周期構造の精度を検証した結果、表示倍率には数%の誤差を含むが、標準試料で校正すれば0.001 nm程度の精度がある(カメラ長1.2 mの場合)ことが判明した。

X線分析装置は高精度に周期構造(0.0001 nm程度)を測定できるが、結晶相が混在した試料では平均化された情報しか得られない。それに対し、電子顕微鏡は磁界レンズにより試料を拡大観察できるため、結晶が混在した材料でも個々の微細領域構造を反映した情報が抽出できる。