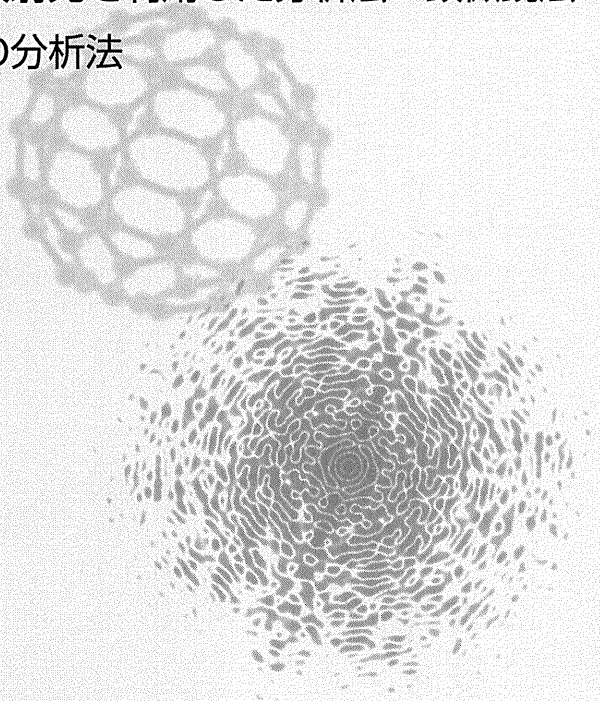
／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 125

第2章

micro beam analysis

各種分析法

2.1　電子顕微鏡
2.2　表面解析・表面顕微鏡
2.3　走査プローブ顕微鏡
2.4　電子線を利用した分析法・構造解析法
2.5　イオンを利用した分析法・顕微鏡法
2.6　光を利用した分析法・顕微鏡法
2.7　X線・放射光を利用した分析法・顕微鏡法
2.8　その他の分析法



／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 126

2.1 電子顕微鏡

2.1.1 透過電子顕微鏡（TEM）

透過電子顕微鏡（TEM：transmission electron microscope）は，電子を利用した最初の顕微鏡であり，KnollとRuskaにより1931年に開発された．他の多くの電子顕微鏡の基本形を成し，CTEM（conventional TEM）とも呼ばれ，近年のナノテクノロジーの発展を強力に推進する最も重要な分析評価装置の一つである．TEMの最大の特徴は，試料の局所領域の透過像と電子回折パターンが取得でき，その結果高い空間分解能でさまざまな構造解析が実施できる点にある．観察対象となる試料の種類は，金属，半導体，セラミックス，高分子，生体試料など極めて広範である．

(1) 基本構造と機能

TEMの鏡体は，電子銃，照明系，試料室・試料駆動系，結像系，記録・検出系の五つの基本パートより構成されており，電気系，コンピュータ制御系，ならびに真空排気系からなる基幹パートが顕微鏡のシステム全体を支えている（図2.1.1）．開発当初の電子顕微鏡の電子銃にはガス放電管が利用されていたが，後に輝度が高く安定に電子を発生させることができる熱電子放出型電子銃が開発され，広く普及した．近年では，より干渉性の高い電子ビームを発生させることができる熱電界放出型電子銃や冷陰極電界放出型電子銃の利用が広がっている．

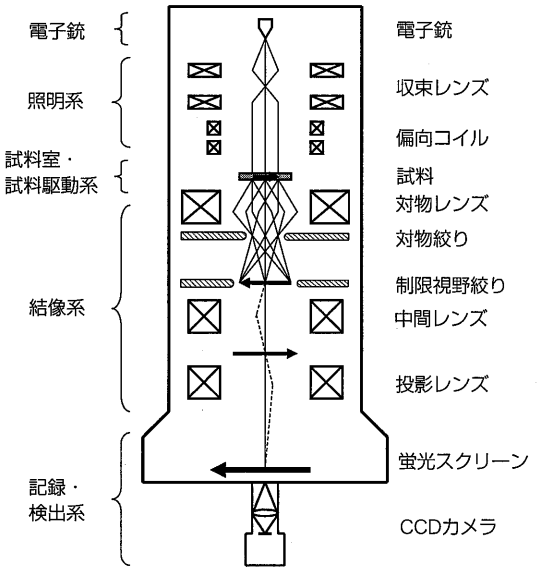


図2.1.1　透過電子顕微鏡の基本構造

照射系は，目的とする観察領域に電子ビームを適当な明るさと干渉性を持たせて照明する役目を果たしている．別項で解説される走査電子顕微鏡（SEM）や走査透過電子顕微鏡（STEM）では，電子ビームをできるだけ小さく収束させて照射するのに対し，このTEMでは広範囲にほぼ平行な電子ビームが照明される．試料室には，原子レベルで安定した試料移動を実現する駆動・傾斜機構がある．

結像系は，複数段の拡大レンズ系で構成されており，多段レンズの各電流値を調整することで観察倍率を変更したり，電子回折パターンを取得したりすることができる．特に初段の拡大像を形成する対物レンズの性能は，電子顕微鏡像の空間分解能を決定的に左右する重要な要因となる．近年では，対物レンズの後に収差補正電子光学系が搭載されるケースも増えており，著しい分解能向上が達成されている．

記録検出系には，古くより写真フィルムやTVカメラが用いられてきたが，近年は高精度で広いダイナミックレンジでの記録が可能なイメージングプレートや高性能なCCD，CMOSカメラが広く用いられるようになった．

TEMには，顕微鏡法（microscopy）と回折法（diffractometry）という二つの大きな機能がある．医学生物学分野では顕微鏡法が主に利用され，光学顕微鏡では見ることができなかったウイルスの可視化等に成功した．一方，材料や物理の分野では，電子回折装置による物質の結晶構造の研究が古くから行われてきたが，TEMに多段結像レンズ系が導入され，レンズの電流値を調整して焦点距離を変えることで，電子顕微鏡像だけでなく電子回折パターンが撮影できるようになった．その結果，ミクロ領域の観察像とその領域の結晶構造の関係を1対1に対応づけることが可能になり，TEMが目覚ましい勢いで利用されることになった．材料分野における格子欠陥の発見や結晶格子の直接観察は，医学生物学分野におけるウイルスの発見と同様に，材料学分野に大変大きなインパクトを与えた研究成果である．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 127

現在のTEMは，その鏡体に各種電子分光装置や検出器，新しい電子光学素子，加熱冷却装置，試料傾斜装置，環境セル等のさまざまな装置や技術を導入することで，2.1.4項に記載されている多くの機能を有する電子顕微鏡に発展しており，ミクロの世界を可視化するツールとして，そしてマイクロビームアナリシスが実施できる装置として，なくてはならない存在となっている．TEMを十分に使いこなし正しく利用するためには，試料中での電子の振る舞いを決定する電子回折現象と，レンズによる結像の原理を深く理解することが肝要である[1)~6)]．

(2)　電子と物質との相互作用

電子が物質に入射すると，入射電子は物質を構成する原子との間でさまざまな相互作用を引き起こす．電子が原子の近くを通過すると，図2.1.2に示すように，主に原子核が有する正電荷とクーロン相互作用を起こし進行方向が曲げられる．この時，電子はエネルギーを失うことがないため，原子により弾性散乱を起こしたと考えることができる．また，このような電子の散乱を波の描像でとらえると，散乱により原子から新たに球面波が発生したと理解することもできる．弾性散乱電子は後方にも発生するが，その多くは前方の狭い角度領域に集中しており，TEMでは主としてこの前方に弾性散乱された電子が像形成に利用される．したがって，TEMの観察対象となる試料は必然的に薄くなければならない．

物質に入射した電子は，熱やX線を発生させたり，構成原子の周りに存在する電子とも相互作用を起こし，物質の電子状態を変化させて2次電子やプラズモンを発生させたりする場合もある．このような場合においては，入射電子のエネルギーが変化することになるので，入射電子は非弾性散乱を起こしたとみなされる．非弾性散乱電子も，弾性散乱電子と同様に，さまざまな物質情報を持っている．非弾性散乱に起因する各種信号の位置やエネルギー情報を，後に記載される各種分析装置を搭載した電子顕微鏡を利用して積極的に計測すると，ミクロ領域の物質の組成や電子状態を解析することができ，電子顕微鏡に第3の機能として分光計測（spectroscopy）の機能が加わることになる．第3の分光計測機能が加わった電子顕微鏡は，一般に分析電子顕微鏡（analytical EM）と呼ばれる．

(3)　結晶による電子の散乱と電子回折パターン

弾性散乱電子は，物質を構成する原子が規則的な配列をしていると，特定の方向に対して散乱波の位相がそろい，強い回折ビームを発生させる場合がある．このようすは，図2.1.3に示すように，電子波の波長をλとし，格子面の間隔をd，格子面に対する入射角と反射角をθとした場合，よく知られたブラッグの式

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

によって表される．

図2.1.4に示すように，原子が三次元配列している場合には，さまざまな向きにさまざまな間隔の格子面が存在すると考えられるため，一般に，

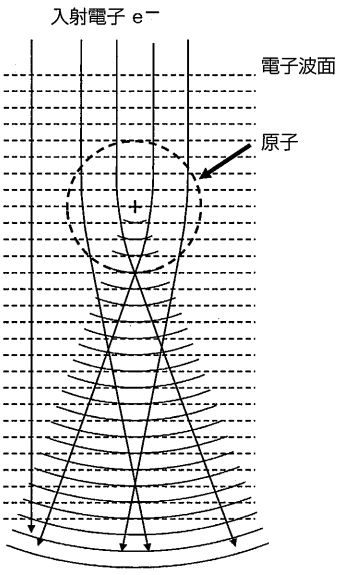


図2.1.2　電子の散乱

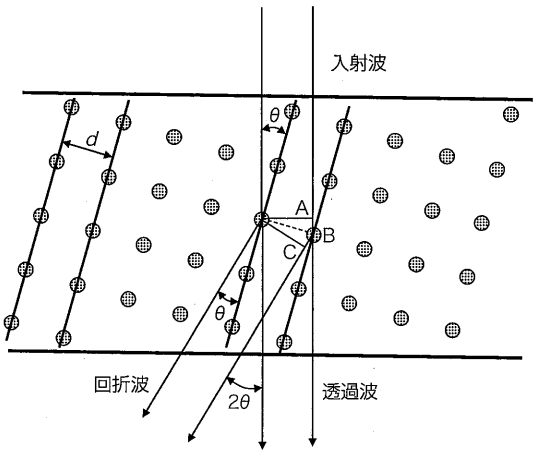


図2.1.3　ブラッグ反射

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 128

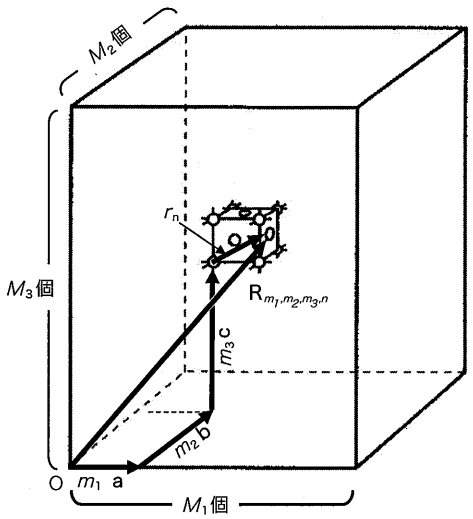


図2.1.4　三次元結晶モデル

回折ビームは複数方向に発生する可能性がある．

今，x，y，z の方向にそれぞれ M_1，M_2，M_3 個の単位胞が並んだ結晶がある時，結晶に入射した電子の全散乱波の振幅 ϕ_g は，各原子で散乱されて発生したすべての球面波の影響を，位相差を考慮して足し合わせることで求めることができる．よって，全散乱波の振幅 ϕ_g は，

$$\begin{aligned}\phi_g &= \sum_n \sum_{m_1=0}^{M_1-1} \sum_{m_2=0}^{M_2-1} \sum_{m_3=0}^{M_3-1} f_n \cdot \exp(2\pi i\,\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}_{m_1,m_2,m_3,n}) \\ &= \left(\sum_n f_n \exp 2\pi i\,\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}_n\right) \\ &\quad \cdot\left(\frac{\exp(2\pi i\,\mathbf{g}\cdot M_1\mathbf{a})-1}{\exp(2\pi i\,\mathbf{g}\cdot\mathbf{a})-1}\cdot\frac{\exp(2\pi i\,\mathbf{g}\cdot M_2\mathbf{b})-1}{\exp(2\pi i\,\mathbf{g}\cdot\mathbf{b})-1}\right. \\ &\qquad \left.\cdot\frac{\exp(2\pi i\,\mathbf{g}\cdot M_3\mathbf{c})-1}{\exp(2\pi i\,\mathbf{g}\cdot\mathbf{c})-1}\right) \\ &= F\cdot G\end{aligned}$$

となる．ここで，

$$\mathbf{g} = h\,\mathbf{a}^* + k\,\mathbf{b}^* + l\,\mathbf{c}^*$$

$$\mathbf{R}_{m_1,m_2,m_3,n,} = m_1\mathbf{a} + m_2\mathbf{b} + m_3\mathbf{c} + \mathbf{r}_n$$

$$\mathbf{r}_n = x_n\mathbf{a} + y_n\mathbf{b} + z_n\mathbf{c}$$

である．f_n は単位胞内の n 番目の原子の原子散乱因子，m_1，m_2，m_3 は整数，$\mathbf{a}$，$\mathbf{b}$，$\mathbf{c}$ および $\mathbf{a}^*$，$\mathbf{b}^*$，$\mathbf{c}^*$ は単位格子の並進ベクトルとその逆格子ベクトル，h，k，l は反射を起こす面の指数を表している．また，F は結晶構造因子，G はラウエの回折関数と呼ばれる関数で，散乱波の位相と振幅を決定する．

よって，回折電子の強度 I_p は，入射電子線の強度を I_e とすると，

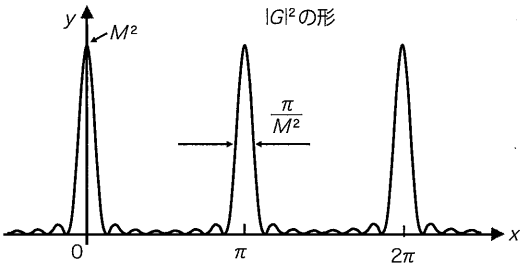


図2.1.5　ラウエの回折関数

$$\begin{aligned}I_p &= I_e\phi_g\cdot\phi_g^* = I_e|F|^2\cdot|G|^2 \\ &= I_e|F|^2\cdot\left(\frac{\sin M_1\pi\mathbf{g}\cdot\mathbf{a}}{\sin\pi\mathbf{g}\cdot\mathbf{a}}\right)^2\left(\frac{\sin M_2\pi\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}}{\sin\pi\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}}\right)^2 \\ &\qquad \left(\frac{\sin M_3\pi\mathbf{g}\cdot\mathbf{c}}{\sin\pi\mathbf{g}\cdot\mathbf{c}}\right)^2\end{aligned}$$

となる．ここで，M_1，M_2，M_3 が十分に大きい場合，ラウエの回折関数の自乗 $|G|^2$ は三つのデルタ関数の積に等しくなるため，h，k，l がともに整数の時に大きな回折ピークを与えることになる．すなわち，逆空間において逆格子点を形成することを意味している．結晶のサイズが小さい場合や電子の侵入深さが浅く制限されるような場合は，M_1，M_2，M_3 は有限値となり，図2.1.5に示すように，回折ピークに広がりが発生し，回折パターンに微細構造が現れる．この回折ピークの微細構造から，反対に結晶の形状を推定することが可能である．

図2.1.6(a)は，結晶による電子回折現象を，図を用いて求めるためのエワルド（Ewald）の作図を示している．エワルドの作図では，問題とする結晶の逆格子図形を，原点Oを中心に作図し，入射電子線の波長 λ の逆数の半径を持つエワルドの球を作図する．この時，逆格子点がエワルド球上に存在すると，ブラッグの式を満たすことになるため，結晶に入射する電子波 $\boldsymbol{k}_o$ は回折波 $\boldsymbol{k}_g$ を発生させることになる．回折電子線の強度は，単位胞内にある原子の並びによって決定される関数

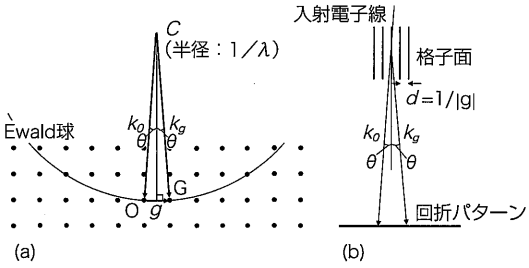


図2.1.6　エワルドの作図

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 129

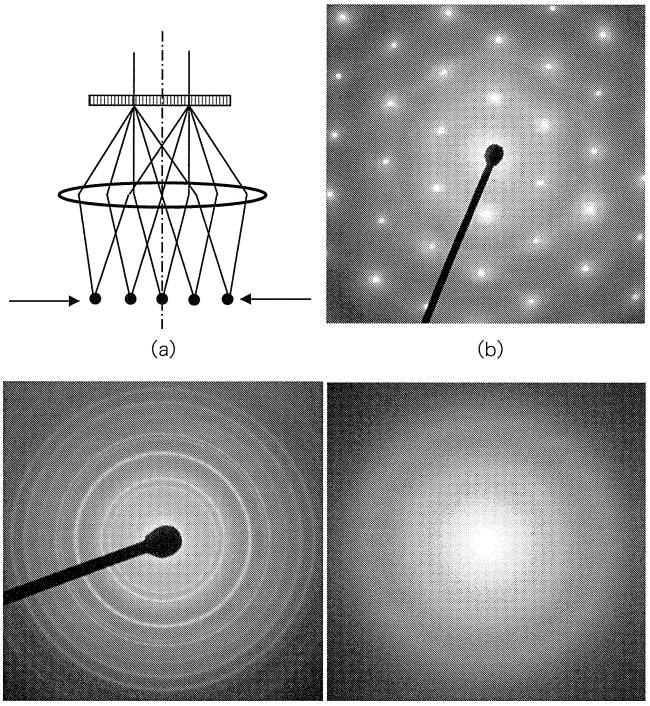


図 2.1.7
電子回折パターン

F によって決定される．逆格子図形や逆格子ベクトルならびにエワルドの作図についての詳細は，X線結晶学や固体物性論の教科書を参照されたい．

電子線回折の場合は，電子の波長がX線の波長に比べて短く，その結果エワルド球の半径が大きくなる．そのため，試料が単結晶の場合は，逆格子の二次元配列がそのまま投影される場合がある（図 2.1.7(b)参照）．電子回折現象を実空間で考えると，図 2.1.6(b)に示すように，ブラッグ反射した電子波が試料の遠方において電子回折パターンを形成することになる．形成された電子回折によるスポット状パターンの強度や配置から，結晶構造や電子線の入射方位を決定することが可能になる．

透過電子顕微鏡では，図 2.1.7(a)のように，対物レンズが試料の後方に存在するため，試料を透過し直進する電子は，対物レンズにより光軸上の1点に収束する．一方，一定の散乱角で回折された電子は，光軸から離れた所に収束する．収束が起こるこの二次元平面は対物レンズの後焦点面と呼ばれ，この平面上に図 2.1.6(b)と同様の電子回折パターンが形成されることになる．この電子回折パターンは，最終的に，後段に設置された多段レンズを調整することで蛍光板上に映し出される．

試料が多結晶である場合には，図 2.1.7(c)のようにリング状パターンが形成される．このリング状パターンは，図 2.1.7(b)のようなネットパターンを三次元逆格子空間で回転平均を取った図形であると解釈され，回折リングの半径や強度を調べることで，粉末X線回折法と同様の方法により結晶構造を決定することが可能である．試料がナノサイズの結晶の集まりであったり，非晶質構造をしている場合は，その結晶化度に応じてリング状パターンに広がりが発生し，図 2.1.7(d)のように物質構造に応じたハローリングパターンが形成される．また，試料温度が上昇すると，熱散漫散乱が発生し，高角度に回折された干渉性電子線強度が減少する．試料が厚くなると，電子の多重散乱現象が激しくなり，非弾性散乱の影響が増大して電子回折パターンに菊池線や菊地バンドが発生する．

(4)　電子顕微鏡像のコントラスト

対物レンズの後焦点面でいったん収束し電子回折パターンを形成した電子は，それぞれの集光点

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 130

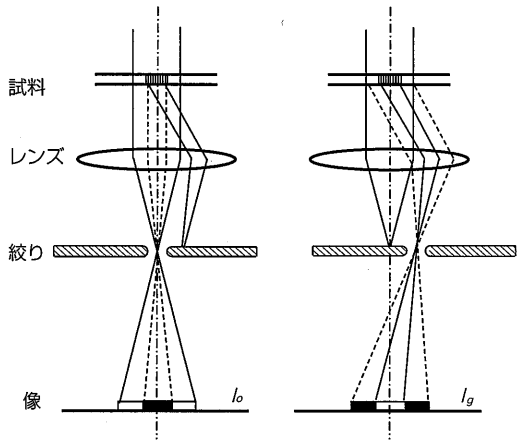


図 2.1.8　明視野像と暗視野像

より球面波を形成して空間中をさらに伝搬し，干渉し合って最終的に顕微鏡像を形成する．像が形成される二次元平面はガウス像面と呼ばれる．

対物レンズの後焦点面には，通常，小さな円形孔を有する対物絞りが挿入され，透過波もしくは一つの回折波だけを通過させて像が形成される．透過波のみを通過させて形成した像は明視野像（I_o：bright field image）と呼ばれる．一方，回折波のみを通過させて形成した像は暗視野像（I_g：dark field image）と呼ばれる．明視野像では，散乱を起こす物体のないところが明るくなり，暗視野像では反対に暗くなるため，そのように名付けられた．この時に現れる像の濃淡は，試料における回折現象に起因しているため，回折コントラストと呼ばれている（図2.1.8）．

一方，対物レンズの性能が向上すると，透過波と複数の回折波を同時に対物絞り内に取り込んで結像させることが可能になる．この時，透過波と回折波は互いに干渉し，回折波を発生させた結晶面の間隔に等しい干渉縞を形成する（図2.1.9）．そのため，このような干渉縞が現れた像を結晶格子像（crystal lattice image）と呼んでいる．特に，試料が薄く多重散乱が無視できる場合で，高性能な対物レンズで撮影された場合には，格子欠陥や表面界面における局所的な原子の並びを再現した干渉模様を形成することになるため，特に結晶構造像（crystal structure image）と呼ばれている．ただし，各電子波は対物レンズに入射する角度に応じて対物レンズの収差や焦点はずれ量の影響を受けることになるため，その干渉模様は焦点はずれ量や収差の影響ならびに電子の入射方位により

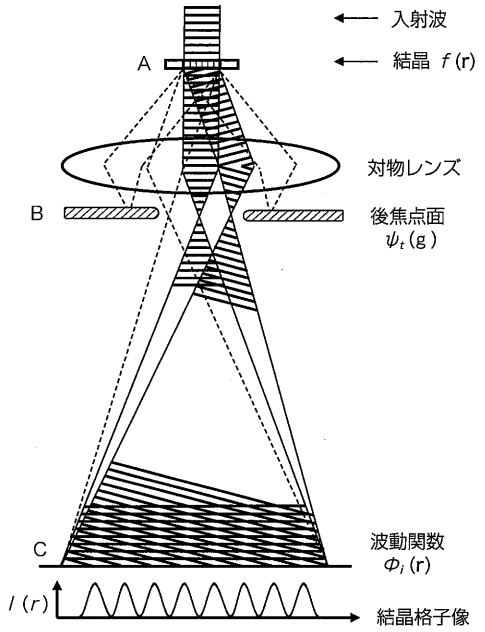


図 2.1.9　高分解能電子顕微鏡像

複雑に変化する．そのため，撮影された像から直接原子配列を決定するのは一般に困難であり，通常は電子回折現象とレンズによる結像過程をコンピュータシミュレーションした計算像と観察像を比較することで，最終的な原子配列を推定することになる．結晶格子像のコントラストは，散乱による位相変化やレンズによる位相変化の影響を強く受けるため，現れたコントラストは，一般に位相コントラストと呼ばれる．ただし，厳密な意味での位相コントラストとは，物質の位相情報（屈折率分布情報）を反映したコントラストのことをいう．

(5)　複素透過関数と位相コントラスト伝達関数

物体を表す関数は，一般に複素透過関数$f(\mathbf{r})$で表記される．

$$f(\mathbf{r}) = 1 + f_r(\mathbf{r}) + i \cdot f_i(\mathbf{r})$$

ここで，$f_r(\mathbf{r})$，$f_i(\mathbf{r})$はともに実数関数であり，実部成分の変調項と虚部成分を表している．顕微鏡による観察の最終的な目的は，観察する物体の$f_r(\mathbf{r})$，$f_i(\mathbf{r})$を再現することにある．レンズは，波動光学の立場で記述すると，2回のフーリエ変換を行う光学素子と考えることができる．したがってレンズの後焦点面(B)には，1回目のフーリエ変換を行い，

$$\Psi_t(\mathbf{g}) = \{\delta(0) + F_r(\mathbf{g}) + i \cdot F_i(\mathbf{g})\} \cdot \exp\{-i\gamma(\mathbf{g}, \Delta f)\}$$

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 131

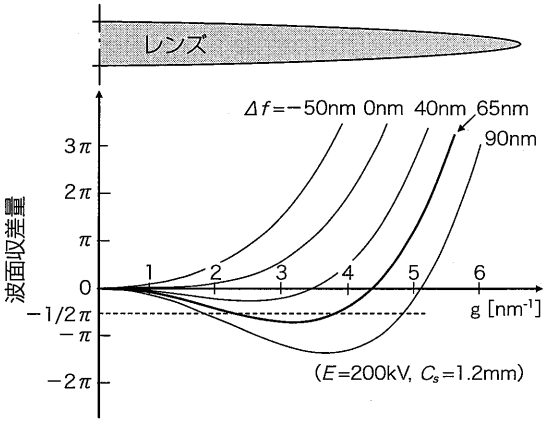


図 2.1.10　波面収差関数

で表される電子回折パターンが形成されることになる．ここで，$F_r(\mathbf{g})$，$F_i(\mathbf{g})$は，$f_r(\mathbf{r})$，$f_i(\mathbf{r})$のフーリエ変換である．$\delta(0)$はデルタ関数であり，透過波を表している．ここで各電子波は，レンズの波面収差関数γに従った位相変化を受けることを考慮した形で表現されている．γは球面収差係数と焦点はずれ量Δfによって，次のように表される．

$$\gamma(\mathbf{g},\Delta f)=\frac{2\pi}{\lambda}\left\{\frac{1}{4}C_s\left(\lambda|\mathbf{g}|\right)^4-\frac{1}{2}\Delta f\left(\lambda|\mathbf{g}|\right)^2\right\}$$

図 2.1.10 に波面収差関数γを示したが，高角度でレンズに入射する電子波ほど，一般に大きな位相変化を受けることになる．

ガウス像面(C)における波動関数は，電子回折パターンをもう一度フーリエ変換して求めることができる．ただし，ここでは便宜的にフーリエ逆変換した結果で置き換えることにする．

$$\varphi_i(\mathbf{r})=1+\Im^{-1}\left[\{F_r(\mathbf{g})+i\cdot F_i(\mathbf{g})\}\cdot\exp\{-i\gamma(\mathbf{g},\Delta f)\}\right]$$

このフーリエ逆変換を行った結果は，続けて2回目のフーリエ変換を実行した結果に対して反転した関数（$\boldsymbol{r}$を$-\boldsymbol{r}$に置き換えた関数）になっているが，フーリエスペクトルを議論する場合には矛盾が発生しないため，数学的簡便さを活かす目的で，通常フーリエ逆変換を用いて表現されている．したがって，ガウス像面に形成される像強度は，

$$\begin{aligned}I(\mathbf{r})&=\varphi_i(\mathbf{r})\cdot\varphi_i^*(\mathbf{r})\\&\cong 1+\Im^{-1}\left[\{F_r(\mathbf{g})+i\cdot F_i(\mathbf{g})\}\cdot\exp\{-i\gamma(\mathbf{g},\Delta f)\}\right]\\&\quad+\Im^{-1}\left[\{F_r(\mathbf{g})-i\cdot F_i(\mathbf{g})\}\cdot\exp\{i\gamma(\mathbf{g},\Delta f)\}\right]\end{aligned}$$

と表される．また，像強度のフーリエスペクトルは，

$$\begin{aligned}I(\mathbf{g})&\cong\delta(0)\\&\quad+\left[\{F_r(\mathbf{g})+i\cdot F_i(\mathbf{g})\}\cdot\exp\{-i\gamma(\mathbf{g},\Delta f)\}\right]\\&\quad+\left[\{F_r(\mathbf{g})-i\cdot F_i(\mathbf{g})\}\cdot\exp\{i\gamma(\mathbf{g},\Delta f)\}\right]\\&=\delta(0)+2F_r(\mathbf{g})\cdot\cos\{\gamma(\mathbf{g},\Delta f)\}\\&\quad+2F_i(\mathbf{g})\cdot\sin\{\gamma(\mathbf{g},\Delta f)\}\end{aligned}$$

と表される．ここで，$\cos\gamma$項と$\sin\gamma$項は，それぞれ振幅コントラスト伝達関数および位相コントラスト伝達関数と呼ばれる．TEM用の薄膜試料に対して，一般的に，

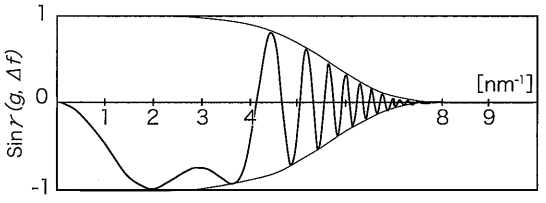
$$|F_r(\mathbf{g})|<|F_i(\mathbf{g})|\ll 1$$

という関係があることに注意すると，像の主なコントラストは，$F_i(\mathbf{g})\sin\gamma$に比例して伝達されていることが分かる．すなわち，$\sin\gamma=\pm1$を満足するようにレンズを調整することができれば，$f_i(\mathbf{r})$に比例した像強度分布$I(\mathbf{r})$を再現することが可能になる．

図 2.1.11 に，Δf=65.8 nmにおける位相コントラスト伝達関数$\sin\gamma$を示した．その他の結像条件は図中に示した通りである．広い周波数帯域において，$\sin\gamma$を+1または−1に保つことはできないが，図 2.1.10 において，Δf=65 nmの波面収差量が広い範囲で$-1/2\pi$程度であることに対応して，低空間周波数帯のかなり広い領域で$\sin\gamma\sim-1$が実現されていることが分かる．この特別なフォーカスの存在はシェルツァーによって初めて指摘され，シェルツァーフォーカスと呼ばれている．シェルツァーフォーカスは，

$$\Delta f_{sch}\approx 1.2\sqrt{C_s\lambda}$$

で与えられ，球面収差が残存する電子顕微鏡において，最も忠実に物体を映しだすことができるフォーカスとして広く利用されている．電子顕微鏡の分解能は，一般に位相コントラスト伝達関数が原点以外で最初にゼロとなるファーストゼロクロスで定義される．シェルツァーフォーカスにおいて，良好な分解能が達成されていることが分か



(E=200kV, C_s =1.2mm, Δf_{sch} =65.8nm, C_c =1.5mm, α=0.2mrad., ΔE=0.3eV)

図 2.1.11　位相コントラスト伝達関数

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 132

る．ただし，ファーストゼロクロス以降の高い空間周波数成分も，位相の乱れは受けているが，像面に伝達されていることも事実であり，位相の乱れが修復できれば，より高い分解能が達成できる可能性がある．

図2.1.11では，高空間周波数側で位相コントラスト伝達関数の減衰が発生している．これは電子源の大きさ（α）や電子線のエネルギー広がり（ΔE）により，照射ビームが部分的にしか可干渉性を持たない効果が考慮されて計算されているためである．球面収差の補正が可能な場合においても，この可干渉性の程度が最終的な到達分解能を決定することになる．

(6)　像コントラストのコンピュータシミュレーション

位相コントラスト伝達関数は，薄い試料の像コントラストを理解するうえで非常に重要な概念である．しかしながら実際の試料は理想的に薄い場合が少ないために，TEM像は試料中で多重散乱を起こした電子波が互いに干渉して形成されることになる．したがって，試料の厚さが増すと，一般的に原子の配列と1対1に対応した直感的な像コントラストは得られないと考える必要がある．また，結晶格子像を形成する回折波は，位相コントラスト伝達関数の振動領域に存在する場合が多く，$\sin\gamma \sim -1$とならないばかりか，焦点位置のわずかな変化により，大きく位相が変化してしまうことにも注意しなければならない．したがって，厚みのある結晶の高分解能TEM像を正しく解釈するためには，結像条件を変えて撮影した複数枚の実験像に対して像コントラスト計算を実施し，実験像と計算像の一致の程度を判定基準にして，原子構造を間接的に決定する方法が一般的にとられる．

計算手法は，電子回折現象に対しては，物理光学的手法とされるマルチスライス法が広く用いられる．そのほかにも，Bethe法やHowie-Whelan法などの計算手法がある．結像には，部分的コヒーレントな照明下における計算が必要である．電子顕微鏡に用いる電子は，コヒーレンス度がレーザ光に比べて低いため，一般的には部分的な干渉性しかないと考える必要があるからである．部分的コヒーレンス照明であっても，光軸に対し等しい角度で入射する電子波同士の干渉は，色収差による干渉性の低下が軽減されるため非常に細かな干渉縞を発生する可能性があるので，このような結像成分が存在する像の解釈には十分注意する必要がある．

(7)　高分解能電子顕微鏡像の実際と球面収差補正効果

図2.1.12(a)～(c)は，フォーカスを変化させて撮影した金結晶薄膜のエッジ領域の高分解能TEM像である．写真の上部は真空領域であり，下部が[110]方位から観察した金結晶領域である．フォーカスを広範囲に変化させても，球面収差の影響により，結晶の存在しない領域にも干渉縞が浸み出したり，エッジ付近のコントラストがぼやけてしまったりしており，エッジ付近の正確な原子位置を決定することは困難である．これは，この領域の構造を再現するためには，十分に広い空間周波数情報が正しく結像されていなければならないのに対し，現行の対物レンズの性能が十分に高くなく，広い周波数帯域で，$\sin\gamma = +1$または-1を満足するような良好なコントラスト伝達特性が実現できていないためである．よって，エッジ領域の正確な原子位置の評価には，一般に(6)項で解説したコンピュータシミュレーションが必

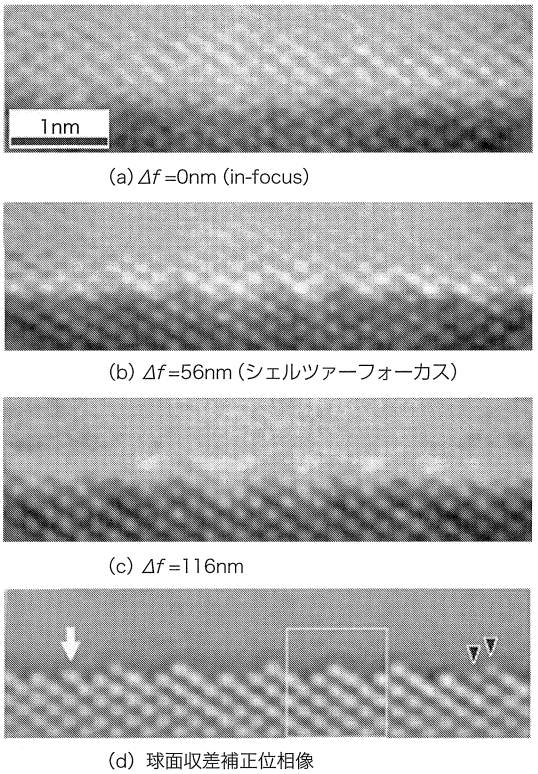


図2.1.12　金結晶エッジの高分解能電子顕微鏡像

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 133

須である．

図2.1.12(d)は，(a)，(b)，(c)を含む256枚のフォーカスシリーズ像を利用して波動場再構成処理をした球面収差補正位相像である[7]．球面収差補正した位相像では，像面に伝達される波が広い周波数帯域にわたり$\sin\gamma=1$で伝達するように，256枚の映像を用いて，数学的に再構成処理が施されている．この処理により，散乱された情報が，散乱された場所の像形成に正しく寄与するようになる．その結果，処理像(d)では干渉縞の浸み出しが無く，原子ステップの形状と結晶格子縞の両方が明瞭に観察でき，$(\bar{1}10)$結晶表面は部分的に2×1原子列欠損型の再構成構造をしていることが確認できる．

特に，再構成した領域の像強度の極大値を計測すると，白線の枠内で示したように，多くの最先端原子の位置は，結晶の内部方向に0.02 nm程度シフトしていることが確認できる．最先端原子は，試料が厚くなり電子の多重散乱の影響が無視できなくなる場合には，球面収差補正だけでは不十分であり，正確な構造決定には計算像との比較が明瞭に必要になる．

(8)　電子顕微鏡の将来展望

電子顕微鏡は，ここ10年あまりの間に収差補正電子光学系が開発され，新しい時代を迎えている．TEM/STEMはこの技術を最大限に生かして，X線分析装置や電子エネルギー分析器の搭載，電子光学系の改良，電気・機械系の安定化とコンピュータ制御の導入，新型撮像装置の開発ならびにさまざまな周辺技術の開発により，大変広範な研究領域で活用される分析評価装置として発展し続けている．特に，球面収差補正技術の開発により，電子顕微鏡はナノ領域の構造解析や組成分析・状態分析にとどまらず，これまでの装置では実現できなかったバルク中に含まれる単一不純物原子の分析や，アトミックサイトごとの電子状態分析も可能にしつつある．

今後さらに高次の収差や色収差の補正により，これまでとは異なった次元での技術進展が達成されるのは間違いない．これらの技術は，電子顕微鏡にとどまらず，電子線露光装置やイオンビーム光学系などさまざまな荷電粒子光学装置に応用を広げることが可能である．このハンドブックでも，収差補正技術の原理とその応用について詳しく述べられているので，そちらを参照して頂き，電子顕微鏡の新しい時代を感じて頂きたい．

【文 献（2.1.1）】

1) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley & M. J. Whelan: *"Electron Microscopy of Thin Crystals"*, Butterworth (1965).（和訳書）幸田成康監修，諸住正太郎他訳：透過電子顕微鏡法，コロナ社（1974）
2) 上田良二編：電子顕微鏡，共立出版（1982）
3) 堀内繁雄：高分解能電子顕微鏡，共立出版（1988）
4) 泉　美治他監修：機器分析のてびき，化学同人（1996）
5) 今野豊彦：物質からの回折と結像，共立出版（2003）
6) D. B. Williams & C. B. Carter: *"Transmission Electron Microscopy"*, Plenum (1996)
7) T. Kawasaki, Y. Takai, T. Ikuta, and R. Shimizu: Ultramicroscopy 90, 47 (2001)

（高井　義造）

2.1.2　走査電子顕微鏡(SEM)

(1)　概要

走査電子顕微鏡（SEM：scanning electron microscope）は，細く集束した電子線（0.1～30 keV）を試料表面で走査し，これによって表面から発生する低速の2次電子を検出し，走査に同期させて2次電子信号を画像として表示する顕微鏡である（図2.1.13）．電子線の走査という点ではブラウン管のテレビと同じ原理であるが，テレビは蛍光体であるスクリーンに，場所ごとに照射する電子線の強度の強弱あるいはオン・オフにより直接像を描画するのに対し，SEMでは試料表面では均一な強度の電子線を走査し，そこから出る2次電子信号を検出器でとらえ，その信号強度を用いて画像を描画する．SEMは簡便で，かつ高い空間分解能を有する手法として，各種試料の形状観察に広く用いられている．

(2)　装置構成

SEMの装置は，図2.1.13に示すように，電子線を発生する電子源のほか，電子線を集束して微小径のプローブとして試料表面を走査する電子光学系，2次電子などの検出器，観察試料を搭載し

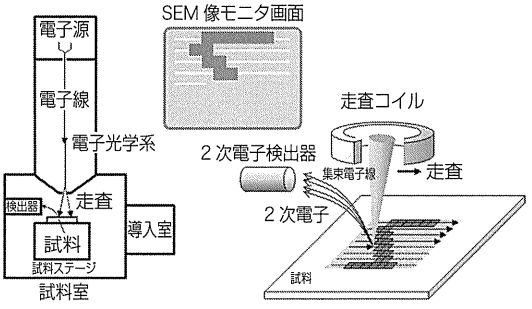


図2.1.13　SEMの装置構成と原理

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 134

移動させる試料ステージから構成され，電子線の通路，試料，2次電子の通路は真空槽の中に収められている．通常は，電子源・電子光学系と試料ステージのある試料室は独立に真空排気できる構造になっており，さらに，試料を大気中から試料室に導入するために，独立に真空排気可能な導入部（導入室）を有する．最近の装置は，これら電子源・電子光学系，試料ステージ，真空排気系の制御をコンピュータを介して行っている．

(a) 電子源

SEMに用いられる電子源には，加熱したフィラメントからの熱電子放出を用いる熱電子型と，細い針の先端に高電圧を印加した場合に生じる電界放出を用いる電界放出型の2種類がある．いずれも，小さなサイズの電子放出部から十分な量の電子を取り出せる（輝度が高い）とともに，放出電流が時間的に安定していることが必要である．

熱電子型としては，ヘアピン状に曲げたタングステンやタングステンフィラメントの先端に取り付けた6価ホウ素ランタン（LaB_6）の単結晶の針が電子放出源として用いられている．

電界放出型では，電解研磨によって先端を尖らせたタングステンの針（曲率半径約100 nm）に数kVの電圧を印加することによって，10^7 V/cm程度の強電界を発生させて電子を引き出す．熱電子放出型と比較して，電子放出部のサイズが小さく，かつ放出される電子のエネルギー分布が狭い（<1 eV）のが特徴である．

加熱せずに純粋に電界放出だけを用いる冷陰極型には，<310>方位のタングステン単結晶の針がエミッタとして用いられる．冷陰極型では，電子のエネルギー分布がより狭く（0.3 eV程度），高解像度の像を得るのに適している．しかし，引き出せる全電流量は熱電子型よりも少ない．また，真空中の残留ガス分子が電子放出部に吸着すると放出特性が変化するため，安定な電流を得るためには高い真空度（$<10^{-8}$ Pa）が必要で，かつ，使用前にエミッタを瞬間的に加熱して吸着したガス分子を放出させるフラッシングと呼ばれる操作が必要である．

より安定した動作と高電流量が必要な場合には，数百nmの曲率半径を持つ<100>方位のタングステン単結晶表面にZrOをコーティングしたエミッタが用いられる．ZrOは仕事関数を低くして電子放出をしやすくする役割を担う．これを1800 Kに加熱して高電界を印加すると，電界効果により障壁が低くなった状態での熱電子放出（ショットキー放出）が生じる．このタイプはショットキー電子源と呼ばれ，分析を併用する場合に有用である．

(b) 電子光学系

電子光学系は，電子線を微小なプローブとして集束・成形し，試料表面を走査するためのレンズ群，偏向・成型用のコイル群からなる．レンズはTEMの場合と同様に，磁界によるローレンツ力を用いて集束を行うものが主に用いられている．一般的には，2段の磁界レンズ（集束レンズと対物レンズ）がある．集束レンズ（コンデンサレンズ）は，電子源の拡大率を変化させて電子線の電流量とプローブ径を制御するために使用される．電流を多くすれば，プローブ径も大きくなる．対物レンズは，試料表面上に電子線を集束させる役割をもち，レンズと試料表面との作動距離（ワーキングディスタンス）に応じてレンズ作用の強さを調節する．

対物レンズの形状には，図2.1.14に示すように，試料を対物レンズの磁極の外に置き，試料表面には磁場を漏らさないもの（アウトレンズ型）と，TEMと同様に磁極の間に置き，試料を強いレンズ作用をもつ磁場に曝すもの(インレンズ型)がある．

アウトレンズ型は最も多く用いられているが，高い解像度を必要とする用途にはインレンズ型が用いられる．ただし，インレンズ型では磁極のギャップが狭いので，試料の厚みや大きさに制限

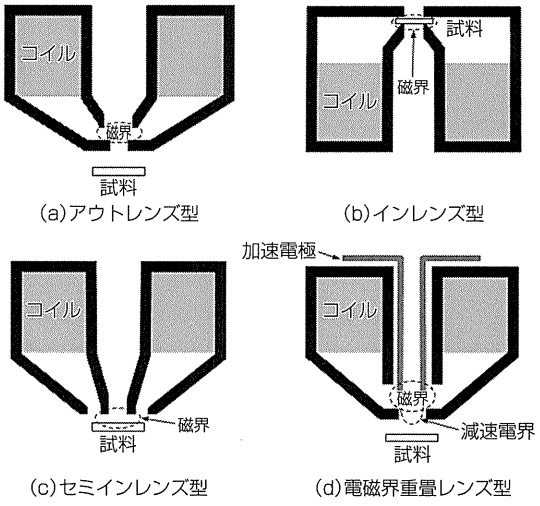


図2.1.14　対物レンズの種類

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 135

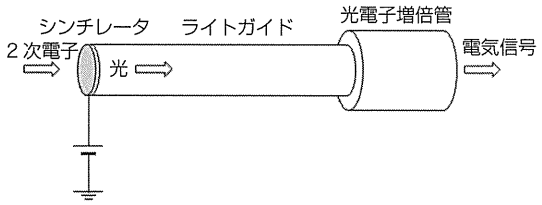


図 2.1.15　E-T 型 2 次電子検出器

がある．また，磁性体の試料の観察には適さない．

磁場を試料表面に漏らすタイプには，シュノーケルレンズと呼ばれるインレンズとアウトレンズの中間型のものがある（セミインレンズ型）．作動距離を短くできるので，アウトレンズ型に比べ，低加速での集束性が改善される．

同様に，低加速電圧における電子線の集束性を改善する方式として，磁界レンズに減速型の電界レンズを組み合わせたタイプのものも使われている（電界・磁界重畳型）．

(c) 検出器

2 次電子の検出には，図 2.1.15 に示すような電子を光に一度変換し，さらに光電子増倍管で電流パルスに変換する方法がとられている．このタイプは，開発者である Everhart と Thornley にちなんで E-T 検出器と呼ばれている[1]．試料からの 2 次電子を 10 keV 程度に加速してシンチレータと呼ばれる蛍光体に入射させ，その光をライトガイドで光電子増倍管に導いて検出する．

2 次電子の検出器の設置の仕方は，対物レンズの形状と不可分の関係にある．大きく分けて対物レンズの外に置く検出器（アウトレンズ検出器）と対物レンズの中に置くもの（インレンズ検出器）がある．磁場を試料に漏らさないアウトレンズ型の対物レンズでは，試料の横に E-T 検出器が置かれる．インレンズ型やセミインレンズ型においては，2 次電子が対物レンズの磁場によってレンズ内に引き込まれるので，検出器をレンズ上部に設置する．これを TTL（through the lens）検出器とも呼んでいる．通常は，E-T 検出器が用いられている．電界・磁界重畳型の対物レンズでも，電子線の減速電界によって，2 次電子は逆に加速され，インレンズ検出器で検出される．これら検出器の位置は，2 次電子像のコントラストに影響を及ぼす．一般的に，検出器の位置から試料表面に光を当てた時に相当するコントラストが得られると考えてよい．

2 次電子のほかに，試料から後方に散乱されてくる反射電子も像観察に利用される．反射電子は高速であるので，加速電場を用いずにそのまま円環状の半導体検出器で検出するか，シンチレータ等で光に変換して光電子増倍管で検出する．半導体検出器は，半導体に入射した電子のエネルギーに比例して生成される電子・正孔対を利用して電気信号を得る．

(3) 像形成とコントラスト

(a) 電子線照射に伴う信号発生

エネルギーの高い 1 次電子が固体に入射すると，固体を構成する原子の原子核ならびに外殻電子とのクーロン相互作用により散乱を受ける．この際，1 次電子のエネルギーが変化せず方向が変わる弾性散乱と，固体原子の電子を励起して，自らのエネルギーを失う非弾性散乱の両方が生じる．非弾性散乱された電子軌道の変化は大きくないので，さらに固体の中で弾性散乱，非弾性散乱を繰り返し，最終的には固体中の電子と同程度のエネルギーとなる．非弾性散乱の過程で 2 次電子をはじめ，固体を構成する原子に固有のエネルギーをもったオージェ電子や特性 X 線が放出される．弾性散乱された電子も，多くは同様の過程を経るが，エネルギーを大きく失わないうちに試料から飛び出したものが反射電子である．試料物質の原子番号が大きいほど反射電子の生成率が高いので，異なる元素からなる領域がある場合，原

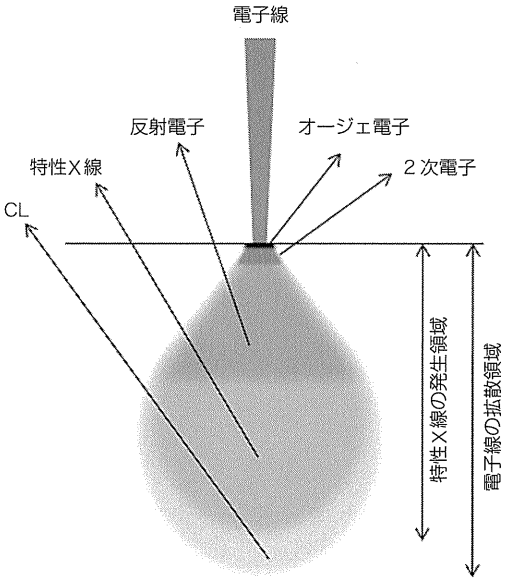


図 2.1.16　SEM における信号の発生

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 136

子番号に応じたコントラストを得ることができる．また，電子で励起された光の発生も生じる（カソードルミネセンス：CL）．

これらの信号は1次電子が試料中に侵入できる領域全体で発生するのであるが，検出できるのは試料から脱出できる深さで発生したものだけである．脱出深さを考慮した信号の発生領域の広がりを，図2.1.16に模式的に示す．透過率の高い特性X線は電子の侵入領域のほぼ全域から発生し，脱出深さの浅い2次電子やオージェ電子は，深さ数nmの領域から発生する．また，反射電子は深さ数十nmの領域から発生する．像の空間分解能は信号の発生領域に依存し，2次電子やオージェ電子は，ビーム径よりも少しだけ広い領域からのものが大部分となる．反射電子像はこれよりも分解能が低下する．このほか，2次電子や反射電子の発生により，試料に流れ込む電流量が変化することを利用して，試料電流により走査像を形成することもできる．

なお，入射電子が試料中で非弾性散乱を繰り返して2次電子を発生する場合をSE 1，反射電子が試料中で2次電子を発生する場合をSE 2，試料からの反射電子が対物レンズに当たって発生する2次電子をSE 3と区別する場合がある．SE 2は，2次電子の分解能を低下させる原因となる．

ところで，2次電子は図2.1.16のような非弾性散乱を経て生成されるものばかりでなく，最表面からの2次電子や原子層1層のグラフェンシートを空間に保持した場合などでは，価電子帯や外殻電子が入射電子により直接励起されて発生するものが主になる．これらは，表面の原子層観察や超低速SEMで像形成に重要な働きをしていると考えられる．

(b) 2次電子像と反射電子像

2次電子のコントラストに影響する主な要因は，試料物質の組成，表面の形状，結晶方位・結晶性，導電性などである．また，電子線の照射条件も影響する．特に，電子線のエネルギーを1keV以下に低下させると，図2.1.16の1次電子の侵入領域が浅い方にシフトするので，2次電子も浅い部分から生成される比率が増加し，コントラストが著しく変化する．

試料表面にステップ状の段差や球状の形状がある場合，段差部や球の縁で2次電子の強度が変化（通常は増加）する．これは，エッジ効果と呼ばれ，壁面からの2次電子放出によるものである．

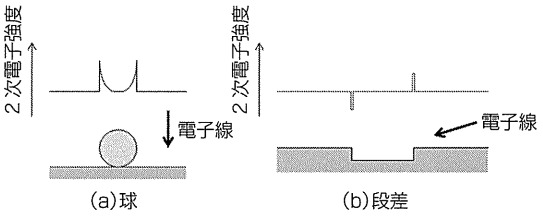


図2.1.17　エッジ効果によるコントラスト

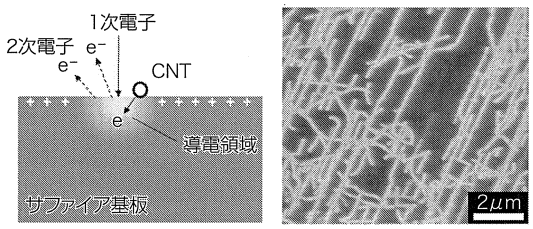
図2.1.17(a)のような球状の形状では，その輪郭が強調される．エッジ効果は段差に対しても生じるが，段差面のコントラストは電子線の入射角にも強く依存する．図(b)に示すように，電子線の入射方向と段差面との位置関係により，エッジ効果による明像が強まる場合と，逆に暗く見える場合とがある．このようなコントラストの反転は，原子レベルのステップに対しても観察されている（2.2.5項参照）[2),3)]．

試料の物性に起因したコントラストとしては，半導体の導電（p, n）型，さらには，ドーパントの濃度の違いによるものがある．シリコン中のp型領域とn型領域を比べると，p型領域が明るくなる．これは，フェルミ準位に対する価電子帯の深さの差により，電子放出の障壁がn型の方が高くなるためである．2次電子放出は，試料の結晶性によっても変化する．Ge-Sb-Te系光ディスクの記録層のSEM像では．非晶質の部分と結晶質部分でコントラストがつき，非晶質の記録マークが明瞭に観察されることが報告されている[4)]．結晶質・非晶質コントラストはゲルマニウム薄膜でも観察されており[5)]，電子状態の違いを反映したものと考えられる．

絶縁体試料の帯電もコントラストに大きな影響を与える．2次電子像では，試料表面が正に帯電した場合には2次電子収率が低下し，逆に負に帯電した場合には2次電子収率が増加する．このことを利用して，狭い領域を走査したのち走査範囲を広げた場合に，はじめの走査領域が暗く見えるか明るく見えるかにより，正負どちらに帯電しているかを見分けることができる[6)]．正に帯電した領域が暗くなるのは，その部分に電子が不足しているとみることができる．ここに電子を供給すると，2次電子収率が回復し，明るく見えることになる．

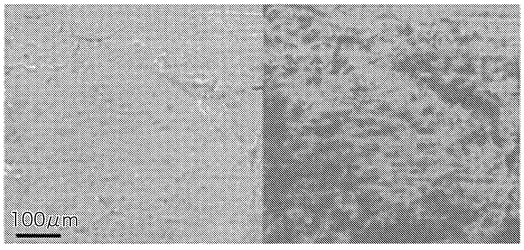
この現象を利用することにより，カーボンナノチューブ（CNT：carbon nanotube）など線状の

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 137



(a)模式図　　(b)SEM像

図 2.1.18　帯電コントラストの例：サファイア表面の配向 CNT



(a)5keV　　(b)0.5keV

図 2.1.19　熱処理した冷延鋼板の2次電子像

ナノ構造体を，2次電子像として容易に観察できる．図 2.1.18 は，サファイア基板上の単層 CNT の2次電子像で，単層 CNT 1本1本が太く明るい像として，低倍でも明瞭に観察できている（本書 4.5.1 参照）．これは，図(a)に示すように，帯電した絶縁体表面に CNT を通じて電子が供給されるためである．電子が到達できる範囲は，電子線照射により絶縁体中に電子・正孔対が生成される範囲，すなわち，図 2.1.16 の電子線の侵入領域とほぼ等しい．1 keV の電子線では半径約 20 nm の範囲であり，これが像の幅を決めている．

シリコン基板上の SiO_2 膜のように導電体上の絶縁膜の場合は，電子が侵入する深さが絶縁膜の厚みより大きくなると，今度は導電体基板から電子が供給されるため，絶縁膜全面が明るくなり，CNT 周囲のコントラストは低下する[7]．また，短い CNT（数 μm 以下）が孤立している場合には電子の供給が十分でないので，図 2.1.18(b)のような鮮明な像は得られない．

(4)　低加速走査電子顕微鏡（LV-SEM）

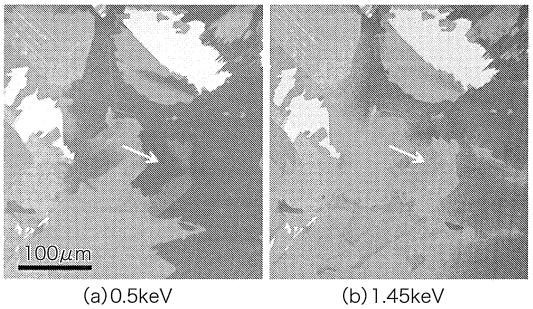
最近の SEM では，100 eV～500 eV の低加速の電子線を容易に得ることができる．これには，磁界レンズに減速型の電界レンズを組み合わせた電界・磁界重畳型のレンズを用いたものや，試料に負のバイアスを印加することにより，電子線を減速するタイプがある．

低速電子の効果としては，①電子線の試料内への侵入深さが減少する，②試料から後方散乱された電子による2次電子（SE 2）が減少する，ことが挙げられる．①の効果により，2次電子収率の増加および2次電子の発生領域が浅くなるため，表面の組成や電位の不均一性を反映した像を得やすくなる．例えば 0.3 keV の電子線の場合，C 中の侵入深さは約 3 nm，Au 中では 0.4 nm とされている．②の効果により，表面の微細な粒子の観察が容易になる．

低加速化による表面敏感性を示す例として，図 2.1.19 に，焼鈍した冷延鋼板の表面を 5 keV と 0.5 keV の電子線で観察した場合を，比較して示す[8]．0.5 keV では，5 keV では見えなかった表面の不均一性が明瞭に現れている．暗いコントラストの領域は，材料中の Mn が酸化して生成した薄い酸化層である．

図 2.1.20 は，Ni 上の数層グラフェンの観察例で，明るいところはグラフェンに覆われていないため酸化された Ni 表面，それ以外の部分はグラフェンの層数によりグレーから暗いコントラストに変化している．グラフェンの層数は 1～5 ないし 6 で，層数が多くなるほどグラファイトのコントラストに近づく．しかし，その程度は電子線のエネルギーに依存し，矢印で示した領域においては，0.5 keV では暗，1.45 keV では少し濃いグレーとなっている．

このことから，この部分の層数は周りの領域とは異なっていることがわかる．低速の電子線では，電子の侵入深さがグラフェン1層分の増加にも敏感に影響されることを示している．これを用いると，電子線のエネルギーを変化させることで，グラフェンの層数を見積もることができる．



(a)0.5keV　　(b)1.45keV

図 2.1.20　Ni 上グラフェンの2次電子像

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 138

(5)　後方散乱電子回折（EBSD）

SEMでは，TEMのような透過電子回折パターンを得ることができないが，平坦な試料表面においては，結晶方位によって電子線が散乱される量が変化する現象（チャンネリング）を利用して回折図形を得ることができる．この方法を後方散乱電子回折(EBSD：electron backscatter diffraction)と呼ぶ．

EBSDを得る方法を図2.1.21に示す．平坦に研磨した試料表面を電子線に対して約70°傾け，試料内の一つの結晶粒から後方散乱された電子を蛍光スクリーン上に投影する．その像をCCDカメラを通じてコンピュータのメモリに取り込み，画像の平滑化やバックグラウンドの除去を行って明瞭な回折パターンを得る．EBSDパターンは，電子回折の菊池線に相当するラインからなり，ラインの方向とライン間の角度から，もとの結晶粒の結晶構造と方位を解析することができる．この解析は，コンピュータを用いて瞬時に行われる．電子線，あるいは試料を走査することで，結晶粒の分布を調べることができる．

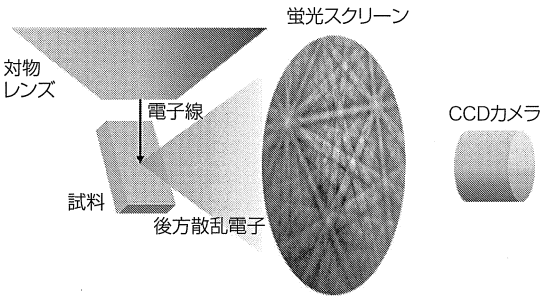


図2.1.21　EBSDの原理

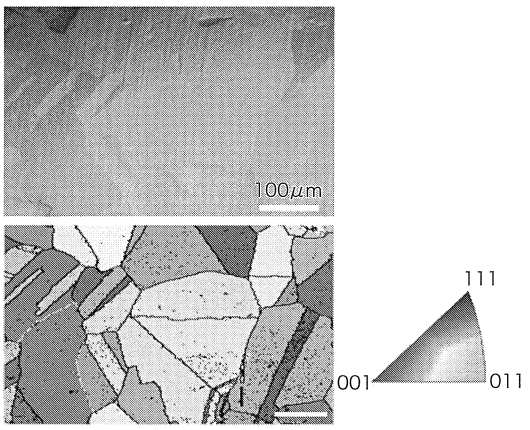


図2.1.22　多結晶Niの2次電子像とEBSD像

解析例として，多結晶ニッケル箔の分析結果を図2.1.22に示す．結晶粒の大きさや結晶方位が一目でわかる．本書ではモノクロであるが，通常は結晶方位に対応するカラーキーを用いることにより，方位分布を色で示す．

【文　献（2.1.2(1)～(5)）】

1) T. E. Everhart and R. F. M. Thornley: J. Sci. Instru. 37, 246 (1960)
2) Y. Homma, M. Tomita and T. Hayashi: Surf. Sci. 258, 147 (1991)
3) Y. Homma, M. Tomita and T. Hayashi: Ultramicroscopy 52, 187 (1993)
4) 稲里幸子：ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡（日本表面科学会編），p. 115，丸善（2004）
5) N. Aizawa, Y. Homma and M. Tomita: Surf. Sci. 376, L 419 (1997)
6) D. C. Joy and C. S. Joy: Microscopy and Microanalysis 1, 109 (1995)
7) Y. Homma, Y. Kobayashi, S. Sizuki, Y. Kobayashi, M. Nagase and D. Takagi: Appl. Phys. Lett. 84, 1750 (2004)
8) 名越正泰，河野崇史，佐藤　馨：表面技術 54, 31 (2003)

((1)～(5)　本間　芳和)

(6)　原子分解能2次電子像

走査電子顕微鏡（SEM）は，産業，材料研究の幅広い領域に渡って数μm～数nmオーダーの観察，分析に用いられる．従来，SEMの分解能は一般的に1nm程度であると言われ，2012年時点では，冷陰極電界放出型電子銃（CFE：cold field emission）を搭載した加速電圧30kVのin-lens型対物レンズSEMで0.4nmの分解能を達成している．高分解能な2次電子像観察の研究は古く1980年代前半から行われており，おもに超高真空（UHV：ultra-high　vacuum）条件下における試料表面原子ステップ像の観察が英Howie[1]，米Cowley[2]，国内においては本間[3),4)]，原田[5)]らによって行われてきた．しかしながら，2次電子による原子や原子配列の直接的な観察には至らなかった．

SEMの分解能を決めるおもな要因は，高輝度で小さな電子エネルギー幅の電子源，電子光学系の収差（対物レンズの球面収差，色収差），高感度な2次電子検出器である[6)]．米国シカゴ大学のCreweらによるCFE電子銃のパイオニア的研究が走査電子顕微鏡の分解能性能を飛躍的に向上させた．タングステンに代表される熱電子源に比べて，光源径は5～10nmと3桁ほど小さく，輝度が4桁ほど高い電子源を搭載した走査透過電子顕微鏡により，初めて原子を直接観察することがで

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 139

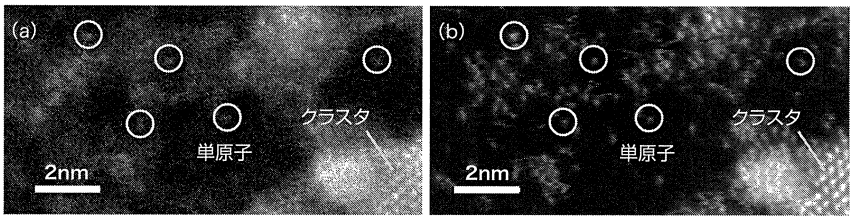


図 2.1.23　カーボン薄膜上のウランクラスタと単原子の2次電子像（a）と同時観察した暗視野 STEM 像（b）

きた[7]．2次電子の検出手法としては，1960年にEverhartらが開発したシンチレータと光電子増倍管，加速電極で構成されたEverhart-Thornley（E-T）検出器[8]による高感度化と，一般的にTEMに搭載されている強励磁な磁極内に試料が配置されたin-lens型電子レンズと組み合わせた構成[9]で高分解能化が図られている．

さらなる分解能の向上には，1次電子線のエネルギーを高め短波長化することと，電子レンズの球面収差を小さくすること，信号のS/Nを稼ぐためにプローブ電流を大きくすることが必要になる．1990年代後半からRose，Haiderらにより多極子レンズで構成された球面収差補正器が開発され，対物レンズの球面収差を補正し，電子線をサブオングストローム径に，かつ高角度領域の電子線を収束させることにより，より大きなプローブ電流（10倍程度増）を得ることができるようになった[10]．

Zhu，稲田らは，この電子線プローブ用球面収差補正器とCFE電子銃を搭載し，in-lens型対物レンズ構造で，E-T型2次電子検出器を持った加速電圧200 kVの走査透過電子顕微鏡（日立HD-2700型）を用いることにより，カーボン薄膜上のウラン単原子の原子分解能の2次電子像の観察に成功した（**図 2.1.23**）[11),12)]．電子線プローブ径は0.1 nm，照射角（半角）は28 mrad，プローブ電流は約100 pAである．

試料に直流バイアス電圧を直接印加し，この像を形成する信号の起源が2次電子であるか，弾性散乱による後方散乱電子（BSE：back scattered electron）かを検証することができる．2次電子は一般的に，50 eV以下のエネルギー分布を有することから，直流バイアス電圧を0～100 eV可変させ像信号強度変化をとらえた．その結果得られた像は，2次電子の寄与が90%程度，高速2次電子またはBSEに起因した信号が10%程度であることが明らかとなった．

原子分解能の2次電子像が観察できた理由としては，①収差補正器の搭載で0.1 nm径の電子線プローブが大電流で得られること，②200 keVと高い照射電子線エネルギーを有することにより，試料内における電子の拡散領域を小さく抑えられたことが考えられる．膜厚100 nmのAl薄膜のモンテカルロシミュレーションにより，試料内の1次電子の散乱を電子線エネルギー20 keVと200 keVで比較すると，試料内での電子線広がり領域の比は約100：1であった．

ウラン原子のような重い元素に限らず，カーボンやシリコンなどの軽い元素からの原子分解能2次電子像の観察は可能である．触媒粒子の原子カラムが観察可能な倍率まで拡大した2次電子像で，粒子から原子カラム像が得られると同時に，担体カーボンの領域からはトポグラフィックな像が得られる．また1 μm程度の厚膜にFIB加工したシリコンデバイスの試料でも原子分解能像が得られている[13]．

これらの結果から，本手法がバルク試料での高分解能観察や，試料最表面の状態の直接観察といった新しい観察手法として活用されていくと思われる．従来のTEM/STEM法と比べて厚い試料で観察できると言う特徴から，試料作製の簡単化・高速化が期待できる．また触媒材料の三次元実構造と効率の把握のため，nmサイズの粒径をもつ触媒微粒子と担体材料との分布状態を容易にとらえることが可能である．

一方，高いS/Nで観察するために，観察する試料の処理，特に表面情報を正しく得るために試料への汚れ付着，コンタミネーションの低減が重要な課題である．

【文 献（2.1.2(6)）】

1) A. Howie：Recent developments in secondary electron imaging, J. of Microsc. 180, 192-203（1995）
2) J. Liu：Scanning transmission electron microscopy and its application to the study of nanoparticles and nanoparticles

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 140

systems, J. Electron Microsc., 54, 251-278 (2005)
3) Y. Homma, M. Suzuki and M. Tomita: Atomic configuration dependent secondary electron emission from reconstructed silicon surfaces, Appl. Phys. Lett. 62, 3276-3278 (1993)
4) Y. Homma, J. Osaka and N. Inoue: In situ observation of monolayer steps during molecular beam epitaxy of Gallium Arsenide by scanning electron microscopy, Jpn. J. Appl. Phys. 33 L563-L566 (1994)
5) Y. Harada et al.: Development of an ultrahigh vacuum high resolution scanning transmission electron microscope, J. Electron Microsc., 42, 294-304 (1993)
6) 市ノ川竹男，佐藤　貢，中川清一，小池紘民：走査電子顕微鏡，電子顕微鏡 35, 22-27 (2000)
7) A. V. Crewe, J. Wall and J. Langmore: The visibility of single atoms. Science 168, 1338-1340 (1970)
8) T. E. Everhart and R. F. M. Thornley: Wide-band detector for micro-microampare low-energy electron currents, J. Sci. Instrum., 37, 246-248 (1960)
9) H. Tamura and H. Kimura: J. Electron Microsc. 17, 106 (1968)
10) M. Haider, G. Braunshausen and E. Schwan: Optik, 99, 67-79 (1995)
11) Y. Zhu, H. Inada, K. Nakamura and J. Wall: Imaging single atoms using secondary electrons with an aberration-corrected electron microscope, Nature mater. 8, 808-812 (2009)
12) H. Inada, D. Su, R. F Egerton, M. Konno, L. Wu, J. Ciston, J. Wall and Y. Zhu: Atomic imaging using secondary electrons in a scanning transmission electron microscope: Experimental observations and possible mechanisms, Ultramicroscopy 111, 865-876 (2011)
13) 稲田博実，田村圭司，鈴木裕也，今野　充，中村邦康：収差補正器を搭載したSTEMによる原子分解能二次電子像，顕微鏡 46, 140-144 (2011)

（稲田　博実）

(7)　回折イメージング

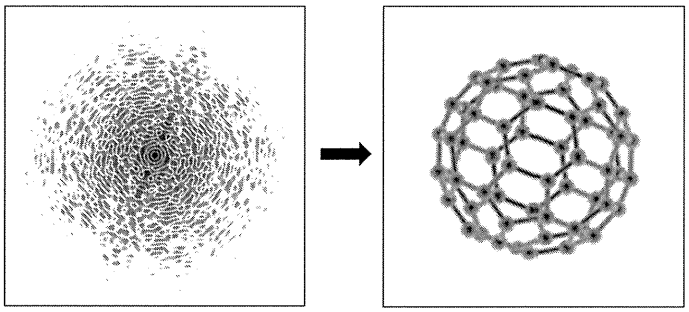
電子はド・ブロイ波長で特徴づけられる波の性質を持つことから，電子と散乱体との相互作用により電子波の回折を生じる．実験により計測された回折パターン（回折強度）をもとに，未知の散乱体のイメージを求めることは，回折イメージング（diffractive imaging）と呼ばれている[1]．**図2.1.24**は回折イメージングの模式図を示しており，図(a)が実験で計測される回折パターン，図(b)が未知の散乱体に対応する．

平面波が散乱体によって1回のみ散乱され（第1ボルン近似），かつ散乱された波を十分遠方で観測する場合（フラウンフォーファー回折），検出面で計測される回折波の回折強度は，散乱体のフーリエ変換の振幅の2乗に比例する．回折波は振幅と位相で表すことができ，位相が分かれば，実験により得られた回折強度から振幅を求め，逆フーリエ変換することで，散乱体を知ることができる．振幅のみしか得られない場合には，一般には位相が分からないので，逆フーリエ変換することができない．このことは構造解析における位相問題として知られており，位相を求めることを位相回復と呼ぶ．

サンプリング定理に基づいて，セイヤー（D. Sayre）は，実験により得られた回折強度から位相回復ができる可能性を最初に指摘した[2]．またゲルヒバーグとサクストン（R. W. Gerchberg & W. O. Saxton）は，位相回復を行うためのフーリエ変換の繰返しによる具体的なアルゴリズムを考案し[3]，さらに，フィンナップ（J. R. Fienup）は，現在標準的に使用されている新たなアルゴリズムを提案した[4]．**図2.1.25**はアルゴリズムを模式的に示したものである．散乱体fに対するオブジェクト拘束条件と，実験によって得られた回折波Fの振幅をフーリエ拘束条件とし，フーリエ変換（FT）と逆変換（FT^{-1}）を逐次的に交互に繰り返すことによって位相を得る手法であり，フーリエ反復位相回復法（fourier iterative phase retrieval）と呼ばれている．

回折パターンの計測データをもとに，フーリエ反復位相回復法によって，回折イメージングが実験的に可能であることは，1999年に初めてX線の領域で示され[5]，これ以降，多くの研究が行われている[6]．回折イメージングに関する研究はX線領域で急速な展開を示しているが，電子顕微鏡に関する分野でも，三次元高分解能化，低加速電圧化，位相イメージングなど大きな広がりを見せている．この手法は原理的に実像を結像するための対物レンズを必要としないことから，走査電子顕微鏡（SEM：scanning electron microscope）に対しても，原子分解能を実現する新たなイメージング手法として期待されている．SEMモードと回折イメージングモードに電子光学系を切り換えることで，最初にSEMモードによって所望の領域を順次拡大して観察領域を絞り込み，さらに拡大したい領域に並行ビームを照射して回折パターンを計測し，それをもとに回折イメージングにより原子分解能を実現できることが，加速電圧30 kVで示されている[7]．SEMモードによって得られた画像を，回折イメージングのアルゴリズムで必要なオブジェクト拘束条件として用いることが

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 141



(a) 回折パターン　　(b) 散乱体

図 2.1.24　回折イメージング

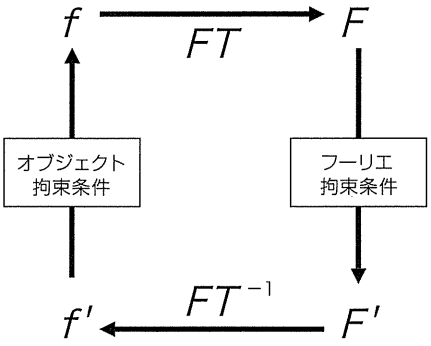


図 2.1.25　フーリエ反復位相回復法

でき，従来の SEM と新規な回折イメージング手法とをシームレスに接続することができる．観察領域が広いダイナミックレンジを持つ従来の SEM の特徴に，これまで難しかった原子分解能を新たに付加することになると期待される．

【文 献（2.1.2(7)）】

1) 郷原一寿，上村　理：顕微鏡 44(1)，69-73（2009）
2) D. Sayre：Acta Cryst., 5, 843（1952）
3) R. W. Gerchberg and W. O. Saxton：Optik 35, 237-246（1972）
4) J. R. Fienup：Appl. Opt., 21, 2758-2769（1982）
5) J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz and D. Sayre：Nature 400, 342-344（1999）
6) 郷原一寿，西野吉則，中島伸治，塩谷浩之：計測と制御，50，313-337（2011）
7) O. Kamimura, Y. Maehara, T. Dobashi, K. Kobayashi, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Shioya and K. Gohara：Appl. Phys. Lett. 98, 174103（2011）

（郷原　一寿）

(8)　スピン偏極 SEM

スピン偏極走査電子顕微鏡（スピン偏極 SEM）は，走査電子顕微鏡にスピン検出器を組み合わせた磁区観察装置である[1]．図 2.1.26 に，磁区観察の原理を示す．強磁性体試料に電子線を照射すると，試料内部にあって磁化の要因となっている電子が，そのスピン磁気モーメントの方向を保ったまま 2 次電子として放出される．したがって，細束プローブ電子線で試料面を走査し，放出 2 次電子の偏極ベクトルの独立 3 成分をスピン検出器（本書 1.3.2(1)参照）で検出することで磁区像が得られる．ここで，偏極ベクトルはスピン角運動量から定義され，電子は負の電荷を持つことから，2 次電子の偏極ベクトルの方向は磁化方向と逆向きであり，大きさは試料の材質に固有であって，磁化の大きさとは正の相関関係がある．

一般に，磁区像は磁化方向分布像と考えてよいが，試料の材質が均質である場合，偏極ベクトルの大きさは場所によらず一定となるため，偏極ベクトルの各成分を画像信号とすることで，磁化方向の違いをコントラストとした磁区像が得られる．また，磁化方向を明確にするために，偏極ベクトルの独立 3 成分から偏極ベクトル方向を算出し，これを色，矢印等で表示することも行われる[2]．スピン検出器内の全電子検出器が検出する電子数の総和は 2 次電子数に比例するため，この総和を使って磁区像と同一視野の SEM 像を磁区像と同時に得ることができる．このとき，2 次電子数（電流）と偏極ベクトルは独立な物理量であるため，基本的に磁区像と SEM 像は独立となり，場所によって放出 2 次電子数が大きく異なるような立体構造を有する試料でも磁区像を得ることができる[2),3)]．さらに，SEM と相性の良いオージェ電子（本書 2.4.2 参照）分光装置や電子後方散乱装置（本書 2.1.2(5)参照）をスピン偏極 SEM に組み込むことによって，磁区像と同じ視野で元素分布像や結晶方位分布像をとることも可能であ

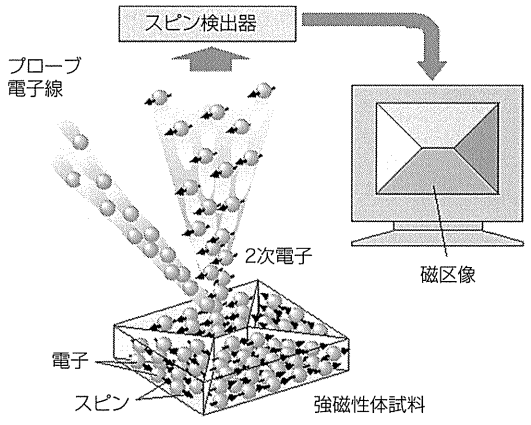


図 2.1.26　スピン偏極 SEM による磁区観察の原理

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 142

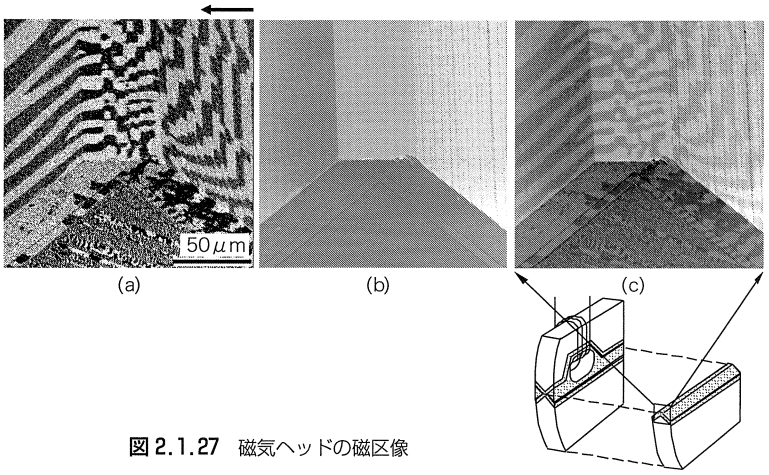


図 2.1.27　磁気ヘッドの磁区像

る[4]．磁性物理の研究分野では，磁区構造の温度依存性（特に低温側）が重要となる．これらに対応するため，試料ステージは10 Kから400 Kの間に試料温度設定可能となっている[4]．スピン偏極SEMで得られる磁化情報の深さは，概ね2次電子の脱出深さで決まり，試料表面から1 nm程度である[4),5]．この磁化情報の深さは，試料表面の汚れという観点からすると，イオン銃等の表面清浄化装置や，清浄表面を維持するため超高真空観察室，準備室，試料交換室（本書2.2.5参照）が必要となって，装置は大がかりなものとなるといったデメリットとなる．しかし，極表面や基板に裏打ちされた超薄膜でも観察できるという点では大きなメリットとなる．

スピン検出器の検出効率は極めて低いため，スピンSEMでは細束大電流プローブ電子線が得られる高輝度電子銃と開口径の大きい対物絞りを用い，通常のSEMより2桁以上大きいナノアンペアオーダーのプローブ電流を得，かつ放出2次電子の大部分を収集できるように，試料のごく近傍に2次電子収集電極を挿入する．このため，ワーキングディスタンス（対物レンズ先端と試料との距離，WD）は通常のSEMと比べて格段に大きくなる．この大きなWDとプローブ電流がプローブ電子線の細束化，すなわち高分解能化を妨げる主要因となる．しかし，最近では2次電子収集電極の小型化によるWDの短縮や[4),6]，スピン検出器の高効率化，さらには上記光学系に最適な収差補正器（本書1.2.2参照）の開発によって，3 nmの分解能が得られている[4]．また上記方法だけでは2次電子の不足分を補えないため，通常のSEMより1桁以上長い，数十分から1時間程度の時間をかけて磁区像を得る．ここで，画像取得時間は2次電子偏極度に依存し，偏極度が小さいほど信号が小さくなるため長時間を要する．一例として，バルク磁気ヘッドの磁極の磁区像を図2.1.27(a)に示す[2]．この像では偏極ベクトルの左方向（図右上矢印）成分をグレイスケールで示している．この試料の表面は互いに傾きが異なる四つの平面から構成されているが，すべての面で明瞭な磁区コントラストが得られている．図(b)は(a)と同時に得られた同一場所の形状像であり，図(c)は(a)，(b)を足し合わせたものである．詳細は省略するが，これより形状と磁区の関係を解析することができる．

【文 献（2.1.2(8)）】

1) K. Koike and K. Hayakawa: Jpn. J. Appl. Phys. 23, L187 (1984)
2) H. Matsuyama and K. Koike: Rev. Sci. Instrum. 62, 970 (1991)
3) K. Koike and K. Hayakawa: Appl. Phys. Lett. 45, 585 (1984)
4) K. Koike: Microscopy, 62, 177 (2013)
5) D. L. Abraham and H. Hopster: Phys. Rev. Lett. 30, 1352 (1987)
6) T. Kohashi and K. Koike: Jpn. J. Appl. Phys. 40, L1264 (2001)

（小池　和幸）

2.1.3　走査透過電子顕微鏡（STEM）

(1)　概要

通常の透過電子顕微鏡（TEMまたはCTEM）については前節までに説明されたが，近年，別の

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 143

原理に基づく透過電子顕微鏡が使われている．それはサブナノメータサイズの細い電子プローブを走査して形像するもので，走査透過電子顕微鏡（STEM：scanning transmission electron microscope）[1)~3)]と呼ばれている．1990年代までは，位相コントラストによる単原子像や透過波と回折波の干渉による格子像が得られる高分解能（HR）-TEM[1)]や，厚い試料を回折コントラストで観察する超高圧（HV）-TEMが全盛であった．このSTEMは，1990年のPennycookらによる構造像の研究[2),4)]によって材料科学者の注目を集めるようになった．それまではCreweらによるウラニウム単原子の観察[5)]，Cowleyらによるマイクロ電子回折[6)]，Brown[7)]およびHowieらによる電子プローブによるEELSの研究があったが，像観察法としては主流ではなかった．

21世紀に入って，STEMの重要性はさらに高まっており，材料の構造や元素分布の解析には欠くべからざる方法になっている．最近は球面収差補正器[2),3)]がSTEMのプローブ形成系にも導入され，300 kVの加速電圧の装置で0.05 nm（＝50 pm）以下の点分解能が実現している．電子顕微鏡の分解能はnmからpmで議論する時代になった．

(2)　装置構成

STEM装置（STEMの用語は走査透過電子顕微鏡と走査透過電子顕微鏡法の両方に使われる）には，Creweらによって開発された装置[5)]を原型とするSTEM専用型と，通常のTEM（CTEM：Conventional TEM）に走査コイル，強励磁対物レンズ，像信号検出器およびエネルギー分析器をつけたCTEM併用型があり，両者は原理的には同等の性能が得られる．初期には分解能1 nm以下の高分解能の仕事は，以下に説明するCreweの装置とそれを継承したVacuum Generators（VG）社の装置でなされた．2000年以後は，CTEM併用型のSTEMにおいても0.1 nm以下の分解能が得られている．

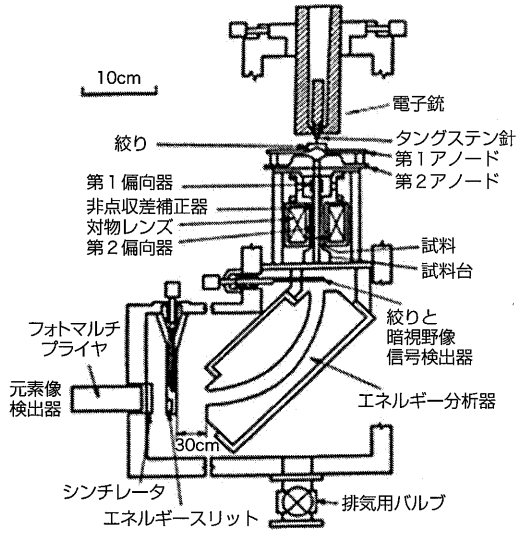


図2.1.28　CreweのSTEMの断面図

図2.1.28に，初期のCreweの装置の構成を示す．上部の電子銃は，輝度の高い冷陰極電界放射型電子銃（cold　FEG）で，加速電圧は30～50 kVであった．<310>方位にとがらせたタングステン針から3～5 kVの第1アノード電圧による電界放出効果で引き出された電子は，収差の少ないバトラー型静電レンズ（第2アノード）で収束される．このクロスオーバーは非点収差を補正された後，短焦点の対物レンズによりさらに収束され，試料上に直径1 nm以下，収束角約10^{-2} rad程度の電子プローブを作る．このプローブは，対物レンズ内の偏向コイルにより試料面上を二次元的に走査される．試料下面から出た弾性散乱電子は，試料下にある円環状検出器で受け，暗視野像を作る電気信号を得る（Z^{2-x}-コントラスト）．透過電子および小角度に放出された非弾性散乱電子は，上記の円環状検出器の中央穴から取り込み，セクタ型磁界エネルギー分析器により二つを分離してフォトマルチプライヤで検出され，元素像（非弾性散乱電子による暗視野像），Z-コントラスト像（弾性散乱電子/非弾性散乱電子），および明視野像（弾性散乱電子）を作る信号を得る．これらの信号強度は増幅され，上記の走査信号に同期させて描画装置に出力されてSTEM像になる．

(3)　像形成とコントラスト[1)]

電子顕微鏡には，軸対称静磁場による凸レンズを使い，光学顕微鏡とほぼ同じ原理で形像するTEMのほかに，試料の表面形状を観察する装置として走査電子顕微鏡（SEM：scanning electron microscope）がある（2.1.2項参照）．この装置においては，数keVのエネルギーをもつ，細く絞った電子プローブで試料表面を走査し，そこから放出された2次電子線や反射電子線を用いて結像する．

TEMとSEMの結像のためのキーワードをまとめてみると，以下のようになる．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 144

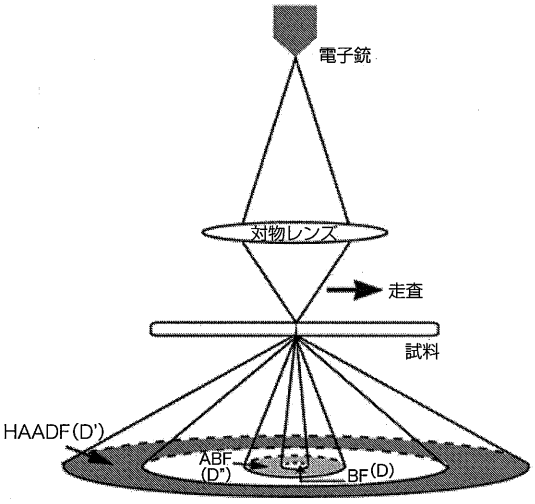


図 2.1.29　STEMの結像原理の断面図と，明視野像検出器(D)，円環状検出暗視野像検出器(D')，および円環状検出明視野像検出器(D'')

• TEM
① 試料を透過した電子で結像する．
② 結像にレンズを用いる(フーリエ変換光学)．
③ 主に弾性散乱電子を用いる．
④ 二次元の像を一度に作る．
⑤ 試料は極薄であることが必要．
• SEM
⑥ 入射電子と同じ側に放出された2次電子で表面形状などを結像する．
⑦ テレビ像と同じ二次元の走査方式で結像する．
⑧ 非弾性散乱電子を結像に用いる．
⑨ 入射電子を試料上で二次元走査して1枚の像を作る．
⑩ 試料上方に放出された電子のみを用いるので試料の厚さは問わない，などである．

STEMは，①+③+⑤+⑦+⑧+⑨の特徴を持った結像法である（**図 2.1.29** 参照）．透過電子を用いるのでTEMと同様な情報も得られる．たとえば，転位の回折コントラスト像や格子像および構造像は，STEMを用いても得られる．ただしSTEMの特徴は，

1）単原子の観察に大きな能力を持つ．
2）暗視野STEM法ではHR-TEMのように位相コントラスト[1)]を用いず散乱電子の強度（散乱波の振幅の2乗）で結像するため，像のコントラストの反転がなく，像と試料構造の対応がより直接的になる．
3）暗視野像の場合，収束レンズをTEMと同じもの（同じ収差係数）を使っても，2倍高い像分解能が得られる．
4）電子線が常時絞られているので，放出される特性X線や特定のエネルギー損失電子を使って局所分析や元素マッピングができる．

とりわけ1），2），4）の特徴により，高分解能STEM，特に，外側に散乱された電子を円環状検出器で集めて結像する高角度円環状検出暗視野（HAADF：high-angle annular dark field）STEMは近年大きな注目を集めている．この方法を用いて触媒物質中の金属イオンの同定やシリコン結晶中の1個の砒素（As）添加原子の観察，および結晶界面に析出した原子の同定が実現している．またHAADF-STEMの弱点である軽元素が観察しにくいことはannular bright field（ABF）-STEM法の案出によって克服されている．

CTEMに対するSTEMの特徴を再度明記すると以下のようである．

1）試料の下に結像レンズがないので，試料中での非弾性散乱による色収差の影響がなく厚い試料まで鮮明に観察できる．
2）結像効率が高く，試料損傷を軽減できる可能性をもつ．
3）高角側の散乱を使う暗視野像の場合，同じ装置でも，原理的にはTEMの2倍の分解能が得られる（double resolution）[8)]
4）プローブを走査する形像法なので，それを止めれば直径1 nm程度の領域のナノ電子回折による結晶構造解析や電子エネルギー損失分光（EELS），およびエネルギー分散X線分析（EDX）による元素分析ができる．
5）像コントラストの増強などの画像処理が容易である．
6）走査像としてステレオ観察ができる．

1）については，軽元素よりなる生物試料観察でもSTEMの有効性が今後実証されると考えられる．2)～4)は，走査方式の結像による特徴で，2)は検出器をレンズの収差または蛍光体内の発光のにじみを考慮せずにできる点で得られる．5)は，像の電気信号への変換が容易であることによる．6)は，STEMではプローブを走査すると同時に，2方向へ傾斜させることもできるため可能となる．一方　高速度の像記録が必要なその場観察や環境電子顕微鏡観察ではプローブ走査による結像では時間がかかるため，TEMに一

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 145

歩譲ることはやむを得ない．

(4)　各種形像法

(a) 明視野像（BF）

図2.1.29はSTEMの原理図である．明視野像（BF：bright field image）を得るための検出器（D）は，図の下部に示すように試料の真下にある．もしプローブの大きさ（d_p）が結晶の原子面間隔（d）より小さいときは，円板状の透過波と回折波が重なる．なぜならプローブの大きさは$d_p=1.22\lambda/\alpha$（αはプローブ開き角）で与えられ，原子面間隔は$d \fallingdotseq \lambda/\alpha_B$（ブラッグ反射の近似式，$\alpha_B$は回折角でブラッグ角$\theta_B$の2倍）で与えられる．したがって$\alpha > \alpha_B$である（図2.1.30(b)参照）．開き角の小さい検出器によって透過波と回折波の円板が重なった中心領域Dの強度を検出すると，プローブの場所に応じて干渉強度が変わる．すなわち，TEMで3波干渉格子像を作るのと同等な強度変化が時系列信号として得られ，STEM像にはTEMの格子像と同様なものが現れる．これはTEM像とSTEM像の相反定理の一表現である[1]．

STEMでは，細い電子プローブで試料上を走査して形像するが，ある1点の像強度を議論するときはプローブを止めて，図2.1.30(b)のSTEMの光線図で考えればよい．もし下部の1点DをTEMの電子源と考えると，そこから出た電子は平面波として試料を垂直に照らす．試料で透過または散乱した電子は，その上の対物レンズで集められ，この図の場合透過波と二つのブラッグ回折波が干渉してSの位置に3波格子像が得られる．TEMとSTEMの明視野像に関しては，このように光路を逆にとれば同じ形像現象か起こると考えられるのである．ここで興味深いことは，STEMの明視野観察条件で単原子の位相コントラスト像も同じように得られるということである[9]．一方，HAADF-STEM法のTEM版はhollow-cone illumination dark field methodである[10]．

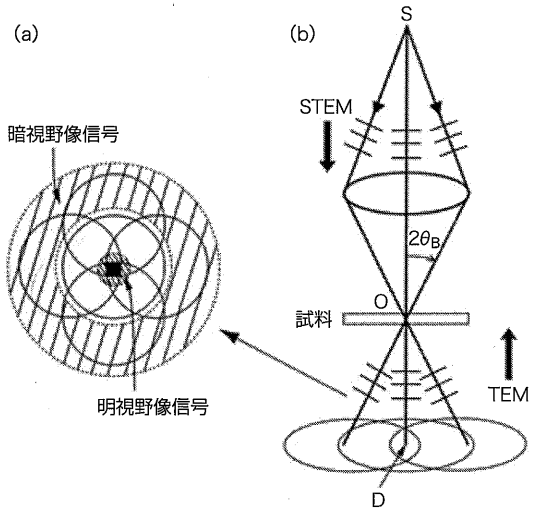


図2.1.30　STEMにおける検出器面（右図下部）での円板状透過波と回折波の干渉．その干渉領域に明視野検出器（中心部）と暗視野検出器（周辺部）を置く（左図）

(b) 暗視野像（DF）

暗視野像（DF：dark field image）は，TEMと同様，散乱波（回折波）の一つを選んでその強度を検出すれば得られる．STEMでは，プローブ径が結晶性試料の面間隔より小さい場合には，回折図形は図2.1.30(a)に示すように，円板状の回折斑点が多重に重なったものになるので，特定の反射強度のみを選んで結像することは容易ではない．したがって，TEMの回折コントラスト像で多用される弱ビーム法（weak beam dark field method）を行うことは困難である．ただし，プローブ径を大きくすれば回折円板は重ならなくなり，特定の回折強度を取り出し，形像することは可能になる．1990年代にCowleyらは，STEMの回折強度を自由に取り出す光学システムをVG社の装置に取り付け，種々の微粒子構造の研究をした[11]．

(c) 円環状暗視野像（ADF）と高角度環状暗視野像（HAADF）

図2.1.29下部に示した円環状検出器（D'）を用いると，多数の回折波円板強度が重なった暗視野像信号が得られる（図2.1.30(a)の円環状斜線部も参照）．このとき，回折波同士の重なり部分の強度は，多数の干渉項強度が円環状検出器上で加算されることから互いに打ち消しあって，各回折波強度の単純和のみになる．これは，非干渉条件での像強度に対応する[12]．この信号で形成した像は，円環状検出暗視野STEM像（ADF（annular dark field）-STEM像）と呼ばれ，試料中の静電ポテンシャルの強い場所が明るくなるような原子コラム直視型の像コントラストが得られる．これが，Pennycookらが案出した結像法である[4]．この円環状検出器の内側角度を大きくしたものがHAADF（high-angle annular dark field）-STEM像である．この方法で重要なことは，動径方向にも方位角方向にも拡がった円環状の検出器を用い

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 146

ることによって非干渉結像条件を実現したことである．またHAADF-STEMの場合は，高角側に拡がる結晶の格子振動による熱散漫散乱(TDS)[13]を用いることになるので，さらに非干渉結像の傾向が強くなる．

(d) 円環状明視野像（ABF）

この方法は，2009年に奥西らによって案出された結像方法である（図2.1.29のABF：annular bright fieldを参照）[14]．(a) 項の明視野像法との違いは，円環状の検出器（D”）を使って透過波(STEMは収束プローブを使っているので円板状)の周辺強度を取り出して形像したことである．開き角の小さな検出器でこの強度円板の中心をとれば，その場所は各回折波（円板）が重なり干渉が起こしているところなので，(a) 項で説明した位相コントラストが主因の明視野格子像が得られる．ABFの場合は，試料膜厚やディフォーカスなどの結像条件に敏感なこの中心部強度（図2.1.30(a)の中央部）を捨てたところに特色がある．したがって，膜厚に関してあまり像強度が変化しない特徴をもつ．しかも明視野像であるので軽元素の観察が可能であり，ADFやHAADF-STEMがZ-コントラストのために観察は困難であるのと対照的である．ただし位相コントラスト像ではあるので，対物レンズのディフォーカス依存性はあり，最適の結像条件をあらかじめシミュレーションで見つけておく必要がある．

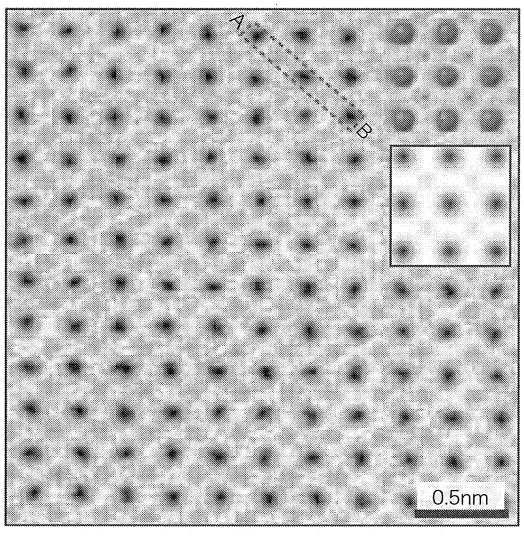


図2.1.31　水素化イットリウム(YH_2)結晶の[001]入射ABF-STEM像(200 kV)．強い黒点の間の弱い点が水素原子コラムの像．A-Bは強度測定の領域．右側囲みはシミュレーション像（Ishikawa et al. 2010）[17]

このABF-STEMの結像機構は，Findlayら[15]が，Van Dyckらが開発した実空間動力学回折理論から導かれる原子コラムチャネリング理論（s-state model）[1]で説明し，パラメータを変化させたシミュレーションも行われている．2010年には，この方法を使って結晶中のリチウム原子コラム[16]や水素原子コラム[17]が可視化された（図2.1.31参照）．

実際にABF像を観察することは容易である（図2.1.29参照）．ADFやHAADFのための円環状検出器（D’）は，現在のSTEMには標準的に装備されているので，装置のカメラ長を変えてこの円環状検出器が，ちょうど円板状の透過波強度の周辺に置かれるようにしてやればよい．HAADF-STEM像とABF-STEM像-が同じ場所で1対の像として表示されれば，重元素と軽元素のコラムがすべて可視化されることになるので，結晶の投影構造を見るためには極めて有効な観察方法になる．

(5)　今後の展望

STEMの特徴の項で説明したように，STEMは像観察と局所分析法との両立性が非常によい．これまでは電気的安定性の問題から，0.1 nm以下の極小プローブを歪ませずに試料上を二次元走査することは困難であったが,技術的進歩により，現在は解決されている．またSTEMのADF，HAADF像はTEMの位相コントラスト像と比べ，試料中の原子密度や投影ポテンシャルとの関係がつけやすい．特に単原子やクラスタの像強度は，その散乱断面積と直接関係づけることができる．また，非干渉性結像であるので，HR-TEM像で見られる非晶質炭素膜などの粒状性像（＝位相コントラスト像）は現れない．図2.1.32は，燃料電池の炭素電極上の白金単原子とクラスタをHAADF-STEMで観察したものである．この研究は白金触媒の劣化過程の研究に貢献すると考えられる．

一方，結晶性試料の場合は動力学回折効果のため直截的な解釈は容易ではない．経験則として得られている$I \propto Z^2$（Z^2-コントラスト）も若干拡大解釈されているきらいがある．これはあくまで相対強度の議論であること，また実際測定してみると，べき指数が2より小さくなることも多いので十分注意すべきである．

細い電子プローブを使ってのEELS分析は高感

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 147

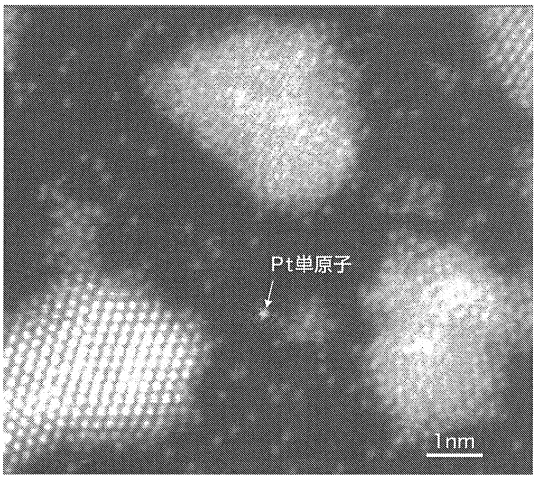


図 2.1.32　燃料電池炭素電極上の白金触媒原子クラスターの ADF-STEM 像(200 kV)

度であり，STEM と組み合わせたものは局所分析法として極めて有効である．また最近の X 線検出器の高感度化や大立体角化によって，STEM-EDX による原子レベル分析も実用の域に達した．今後の展望としては，プローブ形成レンズの球面および色収差を補正して，点分解能を 0.04 nm 以下にする試みが考えられる．また原理的開発としては，共焦点レーザプローブ顕微鏡の STEM 版[18]を開発することである．ただし試料中の電子線の動力学回折効果によって，深さ方向の情報分解能を 1 nm 以下にすることは，プローブ開き角の増大による結像系の焦点深度の先鋭化[1),3)]だけでは困難のようである．

実用材料解析のための STEM の今後の進展はその場観察の領域で行われるだろう．すでにウインドウ型環境セルを使って水中にある金微粒子の 0.23 nm の（111）格子面が ADF-STEM 像で分解されている[19]．これは試料中での非弾性散乱による色収差がないという STEM の原理的優位さによるものである（STEM の特徴 1）を参照）．

また新しい STEM 用プローブとして，パルス化したもの[20]，角運動量をもった螺旋波[21]，スピン偏極したプローブ[22]などが考えられ，すでに我が国や米国，欧州で基礎的研究が始まっている．

【文 献（2.1.3）】

1）田中信夫：「電子線ナノイメージング」内田老鶴圃（2008 年）
2）S. J. Pennycook and P. D. Nellist：*"Scanning Transmission Electron Microscopy"*, Springer（2011）
3）N. Tanaka：*"Scanning Transmission Electron Microscopy of Nanomaterials"*, Imperial College Press（2014）
4）S. J. Pennycook and D. E. Jesson：Phys. Rev. Lett., 64, 938（1990）
5）A. V. Crewe et al.：Science 168, 1338（1970）
6）J. M. Cowley, in *"Advances Electronics and Electron Physics"*, 46, 1, Academic Press（1978）
7）L. M. Brown：J. Phys., F 11, 1（1981）
8）J. M. Rodenburg et al.：Ultramicroscopy, 48, 304（1993）
9）E. Zeitler and M.G.R. Thomson：OPTIK, 31, 258（1970）
10）N. Tanaka et al.：Proc. ICEM 14（Cancun, 1998）, pp. 641
11）J. M. Cowley：Ultramicroscopy, 49, 4（1993）
12）D. E. Jesson and S. J. Pennycook：Proc. Roy. Soc. Lond., A 441, 26（1993）
13）ibid, A 449, 273（1995）
14）E. Okunishi et al.：Microsc. and Microanal., 15, 164（2009）
15）S. D. Findlay et al.：Ultramicroscopy, 110, 903（2010）
16）Y. Oshima et al.：J. Electron Microsc., 59, 457（2010）
17）R. Ishikawa et al.：Nature Mater., Feb 13, 1（2010）
18）P. D. Nellist et al.：Appl. Phys. lett., 89, 124105（2010）
19）L. Allard et al.：Proc. Microsc. and Microanal., 15, 130（2009）
20）A. H. Zewail and J. M. Thomas：*"4D Electron Microscopy"*, Imperial College Press（2010）
21）J. Verbeeck et al.：Ultramicroscopy, doi：10.1016/j.ultramic.2011.008.
22）M. Kuwahara et al.：Appl. Phys. Lett., 101, 033102（2012）

（田中　信夫）

2.1.4　特殊な機能を有する電子顕微鏡

(1)　分析電子顕微鏡（AEM）

(a) 組成分析：エネルギー分散分光法（EDS）と波長分散分光法（WDS）

透過電子顕微鏡（TEM：transmission electron microscope）は，試料の局所領域を選択し，その領域の構造を，電子回折法，明視野・暗視野法，高分解能電子顕微鏡法を用いて解析することができる．これに加え，元素分析や物質機能に直結する電子状態分析が可能な分光分析機能を備えた電子顕微鏡を，分析電子顕微鏡（AEM：analytical electron microscope）と呼ぶ．使用される分光手法は，電子エネルギー損失分光法（EELS：electron energy-loss spectroscopy）と X 線発光分光法（XES：X-ray emission spectroscopy）である．

図 2.1.33 に，EELS および XES に伴う物質内での電子の励起・緩和過程（点線）と，得られる情報および他の分光手法との対応を示す．EELS の損失エネルギーが 50 eV 程度以下の価電子励起スペクトル（過程 a）からは，バンドギャップエネルギーやプラズモンエネルギーが得られる．さ

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 148

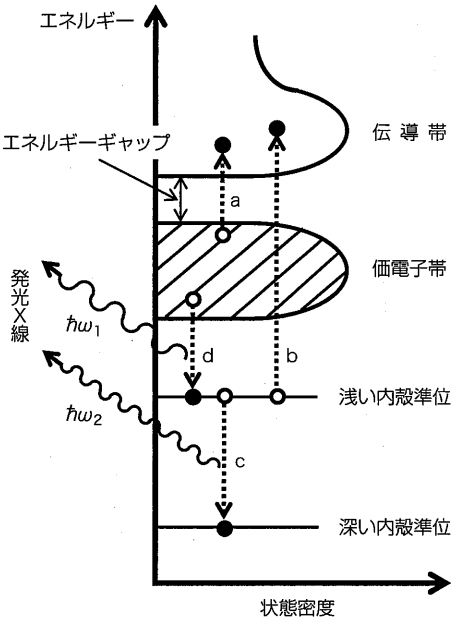


図 2.1.33

らには，クラマース・クローニヒ解析を適用すると，誘電関数 ε を導くことができ，反射率や複素屈折率の計算が可能となる．したがって，価電子励起スペクトルの測定は，赤外から近紫外までの光学測定に対応する．EELS で損失エネルギーが 50 eV 以上の領域には，内殻電子の伝導帯への励起に伴う構造（内殻電子励起スペクトル：過程 b）が観測され，伝導帯状態密度分布（正確には部分状態密度分布）の情報が得られる．これは X 線吸収分光や逆光電子分光に対応する．XES は，EELS の内殻電子の励起過程で生じた内殻ホール準位へ，より高いエネルギー準位の電子が遷移する際，準位間のエネルギー差が X 線として放出されたものを計測する．一般的には，浅い内殻準位からより深い内殻準位へと電子が遷移（過程 c）する際に放出される発光 X 線の強度が強く，元素分析に利用される．例えば，Kα 線，Kβ 線と呼ばれるものは，それぞれ，L 殻電子，M 殻電子が K 殻のホールへ遷移する際に放出される X 線である．価電子帯から内殻準位への電子遷移（過程 d）に伴う発光 X 線の強度は弱いが，価電子のエネルギー分布の情報を含んでいるため，光電子分光と同様な情報を得る上では重要な分析手法である．

電子ビームを照射した領域から発せられる X 線の分光（XES）に用いる測定方法は，①エネルギー分散型，②波長分散型，③熱量変換型の 3 種類に大別することができる．以下に，それぞれの測定方法に関して概説する．

① エネルギー分散分光法（EDS）

電子顕微鏡用の発光 X 線分析方法として，もっとも普及している手法である．X 線を固体素子に入射させ，エネルギーの大きさに比例した電子-正孔対の数に変換し，これによって生じる電気パルス信号の高さとして X 線エネルギーを計測する手法（図 2.1.34 (a)）である．これまでの EDS (energy-dispersive spectrometry) 装置には，固体素子として Li ドープ Si 結晶を用いた半導体検出器（SSD：solid-state detector）が用いられている．素子を液体窒素で冷却してノイズを低減させて使用される．この方式でのエネルギー分解能は，一つの X 線光子が固体素子に入射した際に生成される電子-正孔対数の統計誤差に起因しており，Mn の Kα 線で 120～130 eV である．

最近，固体素子の改良（静電容量の低減による応答性の向上，アンプの組込み）および電気パルス分析装置の性能向上により，従来の SSD に比べてエネルギー分解能は同程度であるが，検出効率を 10～100 倍向上させた EDS が販売・普及してきている．この素子は，液体窒素での冷却が不要（電子冷却で −30° 程度まで冷却）であり，素子での電子-正孔対の収集・計測様式から，SDD (silicon drift detector) と呼ばれる．SDD は，高速元素マッピングに適していること，および液体窒素が不要であるなどの便利さから急速に広まっている．

② 波長分散分光法（WDS）

X 線の波長 λ は，エネルギー E によって異なる（λ[nm]）$=1240/E$[eV]）．その結果，X 線を結晶や回折格子の周期構造に入射させて生じる回折 X 線の方向（回折角）は，入射 X 線のエネルギーに依存（図 2.1.34(b)）する．当然，結晶や回折格子の周期長さにも依存することになる．結晶の周期を d，回折角を 2θ とすると，$2d\sin\theta=\lambda$ という関係（Bragg の式）が成り立つ．具体的には，EPMA (electron probe microanalyser) において，結晶を分光素子とした波長分散型の分光装置が用いられている．エネルギー分解能は，EDS よりも約 1 桁高い 10 eV 程度が得られる．あるエネルギー領域（異なる λ）の計測を一つの結晶（一つの d）で行うために，$2d\sin\theta=\lambda$ という関係を保つように，機械的に分光結晶と検出器の位置を

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 149

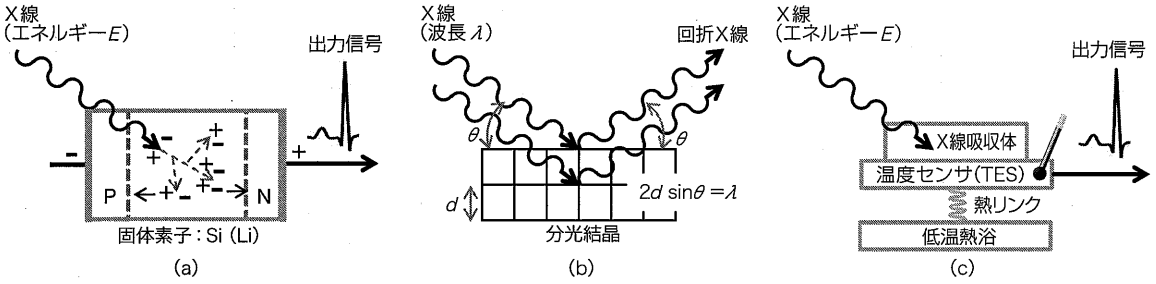


図 2.1.34

駆動する必要がある．このためシリアル検出となり，EDS に比べて測定時間は長い．また，一つの分光結晶でカバーできるエネルギー範囲は限られているので，広いエネルギー領域をカバーするため，異なる d を有する分光結晶を用いた複数の WDS（wavelength-dispersive spectrometry）装置が EPMA に搭載されている．しかしながら，機械的駆動機構は振動の発生源となるため，TEM に搭載して使用されてはいない．また，回折格子を用いても，広いエネルギー範囲（特に高エネルギー領域）をカバーすることは技術的に困難である．しかしながら，平面結像型回折格子と二次元検出器を組み合わせると，駆動機構なしであるエネルギー領域を測定することができるため，TEM/EPMA 用の低エネルギー領域（1 keV 以下）における高分解能 XES による状態分析装置としての開発・実用化が進められている．

③ 熱量変換型分光測定法（calorimetry）

X 線が物質（吸収体）に入射したときに生じる物質の温度上昇を高感度で計測することにより，X 線エネルギーを計測する手法である．10 keV の X 線光子エネルギーがすべて熱に変換されると，1.6×10^{-15}J(3.8×10^{-16}cal) となる．このわずかな熱量に起因する温度の上昇を高精度に検出するため，X 線吸収体の比熱を小さくする必要があり，極低温（1 K 以下）が必要となる（例：ボロメータ）．近年，超伝導体の転移温度近傍における電気抵抗変化が大きいことを利用して，高感度に温度変化を検出する超伝導遷移端温度検出器（TES：transition edge sensor）が注目されている（図 2.1.34(c)）．TES は，一般的な半導体検出器（SSD や SDD）と比較すると 1～2 桁ほど高い 10 eV 以下のエネルギー分解能が期待されている．X 線吸収体の温度を 0.1 K 程度に保つために必要な冷凍機の小型化・振動対策や，検出立体角の向上が急務となっている．研究とともに，一部，実用化が始まっている．

（寺内　正己）

(b) 電子状態分析

透過電子顕微鏡（TEM：transmission electron microscope）における電子エネルギー損失分光法（EELS：electron energy-loss spectroscopy）では[1]，TEM が有する高い空間分解能を生かして元素や化学結合状態が解析できる．TEM-EELS では主にバンド間遷移励起やプラズモン励起過程（～数十 eV），内殻励起過程（数十～数 keV）を取り扱う．物質に入射した電子（エネルギー E_0，波数ベクトル k_0）が非弾性散乱してエネルギー E，運動量 q を失い，エネルギー E_1，波数ベクトル k_1 になったとする．運動量およびエネルギー保存則から，$\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k}_1$ および $E=E_0-E_1$ であり，$k_1/k_0\fallingdotseq1-E/2E_0=1-\theta_E$ となる．θ_E は特性角と呼ばれ，$q^2=k_0(\theta^2+\theta_E^2)$ である．非弾性散乱の微分散乱断面積は損失関数 $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$ を用いて，次式で表される．

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega}=\frac{1}{2\pi^2a_0E_0}\frac{1}{q^2}\mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) \qquad (2.1.1)$$

q^2 および損失関数を代入すると，次式で表される．

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega}=\frac{1}{2\pi^2a_0E_0}\frac{1}{\theta^2+\theta_E^2}\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2} \qquad (2.1.2)$$

非弾性散乱強度は高角になるに従ってローレンツ関数的に減少し，エネルギー損失量が大きいほど高角に散乱される．通常の TEM においては，特性角は弾性散乱と比べ大変小さい．非弾性散乱は前方散乱と考えられ，ほとんどの非弾性散乱電子を電子分光器で計測できる．以下，六方晶窒化ホウ素（h-BN）の電子エネルギー損失スペクトルを例にとり（図 2.1.35），特徴を説明する．

スペクトルは，エネルギー損失量が数十 eV 程

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 150

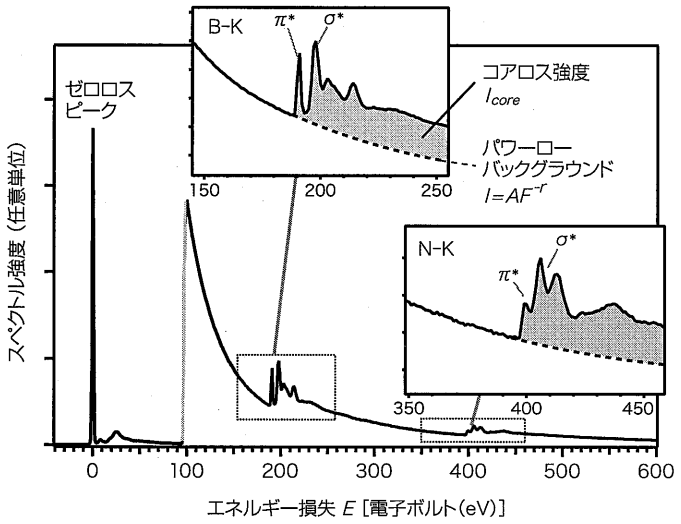


図 2.1.35　六方晶窒化ホウ素の電子エネルギー損失スペクトル

度までの低エネルギー損失（low loss）領域と，数十 eV 以上の高エネルギー損失領域とに大別される．低エネルギー損失領域では，複素誘電関数 ε（$\varepsilon_1+i\varepsilon_2$）の挙動によりスペクトル形状が決まり，例えばプラズモンロスピーク（$\varepsilon_1=0$）が観察される．高エネルギー損失領域では損失関数がほぼ ε_2 となり，内殻準位から空いている準位への光学遷移（方位量子数の変化量 Δl が±1）が観察され，部分状態密度を反映した内殻励起スペクトルが計測できる．

図に示すように，B および N の内殻電子（1s-K 殻）を空いている 2p 軌道（$\Delta l=1$）へと励起した電子（コアロス電子）がエッジ状に観察され，これらはコアロスエッジあるいは K エッジと呼ばれる．内殻励起の散乱断面積は小さく信号強度が弱いため，分析には高い入射電流が必要である．コアロスエッジ近傍の微細構造（ELNES：energy-loss near edge structure）からは，結合状態に関する詳細な知見を得ることができる．挿入図のように，B および N それぞれについて π^* と σ^* のピークが観察でき，π^* ピークの存在から sp^2 結合の存在が示唆される．電子励起の蛍光 X 線を使った元素分析に比べ，EELS では軽元素の分析や化学結合状態の解析が可能な点に特徴がある．

一般に，内殻励起スペクトルは大きなバックグラウンドを伴うため，それを減算する必要がある．基本的には，パワーロー（power law）モデルを使ってバックグラウンドを外挿する（図参照）．バックグラウンドを外挿し減算して得られるコアロス電子の強度 I_{core} は，次式で表される．

$$I_{core} = N \cdot \sigma \cdot I_0 \qquad (2.1.3)$$

ここで，N は単位面積あたりの原子数，σ はコアロスの部分散乱断面積，I_0 は入射電子強度である．部分散乱断面積とは，微分散乱断面積を，散乱電子の取込み角 β とエネルギー範囲 Δ で積分したものである．コアロス電子の強度は，組成だけではなく膜厚の変化などの影響も受ける．また TEM 像に見られる回折コントラスト（等厚干渉縞や等傾角干渉縞など）のように，ゼロロス強度が場所によって異なる場合にも，コアロス強度が変化する．したがって，コアロス強度分布は元素濃度に直接は対応しない．しかし，複数の元素（例えば B，N）のコアロス強度の比（I_N/I_B）から，部分散乱断面積の比（σ_N/σ_B）を用いて元素濃度比（N_N/N_B）を定量できる．

$$\frac{N_N}{N_B}=\left(\frac{\sigma_N}{\sigma_B}\right)^{-1}\left(\frac{I_N}{I_B}\right) \qquad (2.1.4)$$

TEM における広義の EELS には，TEM ベースの手法と STEM ベースの手法とがある．TEM ベースの手法では，透過電子を分光してスペクトルを形成した後，特定のエネルギーの電子をエネルギースリットで選択し，二次元画像（TEM 像あるいは回折図形）を観察する．この方法はエネルギーフィルタ TEM 法（EFTEM：energy filtering TEM）と呼ばれる．他方，STEM ベースの手法では，電子線を走査しながらスペクトルを取得する．この方法は，EELS スペクトラムイメージング（spectrum imaging）と呼ばれる．球面収差を補正した STEM 装置を用いれば，スペクトラムイメージングにより，原子列を元素ごとに可視

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 151

化することが可能である．

【文 献（2.1.4(1)(b)）】

1）R.F.Egerton：*Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope 3rd ed.*, Springer（2011）

（木本　浩司）

(2)　超高圧電子顕微鏡（HVEM）

加速電圧が500kV以上の透過電子顕微鏡（TEM）は，超高圧電子顕微鏡（HVEM）と呼ばれる．HVEMは，分解能の向上，電子線の高い試料透過能，相対論的電子の粒子性に関する特徴を生かした研究に利用される．

開発当初，加速電圧を上げて波長を短くすることにより，第1の特徴である分解能向上に貢献してきた．TEMの分解能限界 d は，

$$d=0.65\,C_S^{1/4}\lambda^{3/4}$$

によって表され（λ：波長，C_S：球面収差係数），波長の効果が利用されてきた．近年，球面収差補正レンズが実用化され，球面収差係数 C_S を小さくすることが可能となり，波長を短くする効果の重要性は，従来に比べてやや低くなった．

一方，高電圧発生装置における電子のエネルギー変動や試料を透過した電子がエネルギーの一部を損失することにより，レンズに入射する電子線のエネルギーの変動が生じる．こうした効果による分解能の低下を色収差という．色収差による円盤状のぼやけの半径 Δr_c は，

$$\Delta r_c=C_c\,\alpha\Delta E/E$$

によって表される．ここで，C_c は色収差係数，E は加速電圧，ΔE は電子のエネルギー変動である．HVEMにおいては，加速電圧 E が汎用TEMに比べて約1桁大きいため，同一の試料においても色収差によるぼやけを減らすことができる．

第2の特徴として，試料に対する電子線の高い透過能があげられる．図2.1.36(a)は加速電圧100 kVのTEMによって観察できる試料厚さに対する観察可能な試料最大厚さの加速電圧依存性を示している．加速電圧3.0 MVにおいては，約15倍の厚さの試料を観察することが可能になる[1]．図(b)は，LSIコンタクト孔中のTi-W合金の微細構造観察の加速電圧依存性を示している[2]．

この特徴は，観察対象の性質が所定の厚さ以上の試料でなければ，本来の性質から変化するような場合に，例えば，歪み場を持ち，試料表面と強く相互作用する転位等の格子欠陥の観察において有効である．図(c)は，加工中に生成されたAl薄膜中の転位の観察結果であり，断面くさび型試料

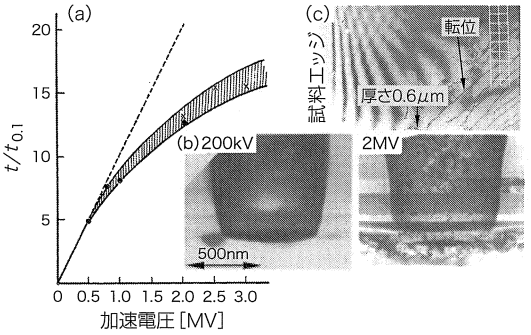


図2.1.36　(a) 加速電圧100 kVのTEMによって観察できる試料厚さに対する観察可能な試料最大厚さの加速電圧依存性[1]，(b) LSIコンタクト孔中のTi-W合金の微細構造観察の加速電圧依存性[2]，(c) 加工されたAl薄膜中の転位密度の膜厚による変化[3]

のエッジから厚さ約0.6 μmより左側の薄い部分では転位が表面に抜け出て観察されないことを示す[3]．また，微細加工によって作製されたデバイスにおいて，サイズが数百nm以上に及ぶ素子の全体像の観察，さらには大きさが約10 μmにも及ぶような生物細胞を丸ごと三次元的に観察することなどに利用される．

近年，ガス雰囲気あるいは液体中での物理・化学現象のその場観察の要求が高くなっているが，試料環境に対する電子線の高い透過能を活用した研究が進められている．

波動の特徴をもつ電子は，エネルギーが増大するとともに相対論効果によって粒子性を帯び，特に，2 MeV以上のエネルギーでは，第3の特徴である粒子性の特徴が顕著になる．

図2.1.37に，光速 c に対する電子の運動速度

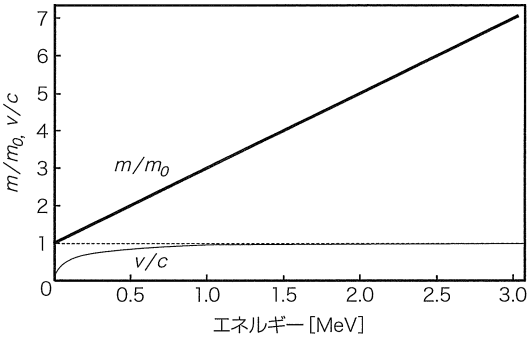


図2.1.37　電子のエネルギーを関数とした光速 c に対する電子の運動速度 v の比と電子の静止質量 m_0 に対する運動時の質量 m の比

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 152

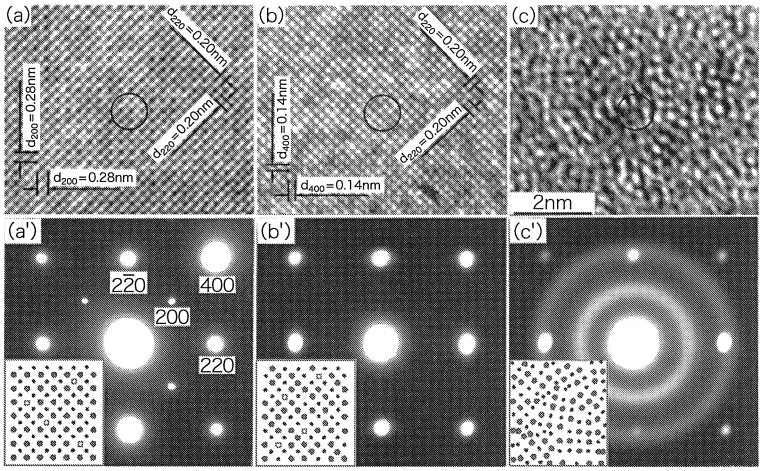


図 2.1.38　GaAs 単結晶薄膜における高エネルギー電子照射による原子の弾き出し誘起構造相転移[4]．(a,a′)規則化した閃亜鉛鉱構造，(b,b′)化学的不規則化した閃亜鉛鉱構造，(c,c′)アモルファス構造を示す高分解能像と電子回折図形．電子回折図形中の挿入図は，構造の模式図である．

v の比，ならびに，電子の静止質量 m_0 に対する運動時の質量 m の比をエネルギーの関数として示している．これによると，加速電圧 3.0 MV の HVEM では，光速に近い電子の質量は相対論効果により，静止質量の 7 倍程度にまで増大する．

この性質を利用すると，電子照射により個々の原子を変位させることができる．運動エネルギー E_{kin} をもつ電子が質量 M の原子によって角度 θ の方向に散乱されるとき，原子に与えられるエネルギーは E_p は，

$$2\left(\frac{m_0}{M}\right)\left(\frac{1}{m_0c^2}\right)\left(E_{kin}+2m_0c^2\right)E_{kin}\sin^2\frac{\theta}{2}$$

となる．ここで，原子に与えられるエネルギーの最大値 $E_{p,max}$ は，弾き出しエネルギー E_d として以下のように与えられる．

$$E_d=2\left(\frac{m_0}{M}\right)\left(\frac{E_{th}}{m_0c^2}\right)\left(E_{th}+2m_0c^2\right)$$

ここで，E_{th} は原子があるエネルギー以上の電子線で格子点から変位するために必要な電子線の最小の（しきい）エネルギーである．例えば，Cu 原子に 25 eV 程度の弾き出しエネルギー（E_d）を受け渡すためには，最小で 0.5 MeV 程度の電子の運動エネルギーを必要とする．

弾き出し効果により物質中に導入される種々の欠陥は，エネルギー的に高い非平衡状態にある．こうした状態の多様性により，系全体にわたる特異構造の発現である非平衡相転移現象が起こる．

この一例として，図 2.1.38 は 20 K に保持した GaAs 単結晶薄膜を 2 MeV の電子照射後の 3 ヶ所の異なる領域における構造を示している．図(a)の非照射領域は，閃亜鉛鉱構造である．図(b)の比較的低い電子線量で照射された領域においては，化学的不規則化が起こっており，図(c)のさらに高い電子線量まで照射された領域は，アモルファス構造となることが示されている[4]．これは物質内部の原子・分子レベルの自由度で演じられる自己組織化であり，HVEM により，その場観察実験が可能である．

このようなその場観察のための要素技術として，近年，パルス電子源の開発が進められているが，HVEM の相対論的電子を利用すると，空間電荷効果によるパルスの時間幅増大の制約を大幅に改善でき，100 fs 以下の超短パルス電子を発生できる可能性もあり，高時間分解能の HVEM の開発が期待される．

【文 献（2.1.4(2)）】

1) H. Fujita and T. Tabata: Jpn. J. Appl. Phys. 12, 471-472 (1973)
2) 朴　慶浩，保田英洋：電子顕微鏡，32，170-172（1997）
3) H. Fujita et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 6, 214-230 (1967)
4) H. Yasuda and H. Mori: J. Electron Microsc. 48, 581-584 (1999)

（保田　英洋）

(3)　ローレンツ電子顕微鏡

ローレンツ（Lorentz）電子顕微鏡法は，磁性体を透過する電子線が受けるローレンツ力による偏向作用を可視化することにより，磁性体内の磁壁，あるいは磁区を観察する手法として開発された[1),2)]．しかし，今日では電場による偏向も含め，

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 153

広くブラッグ(Bragg)回折など結晶と電子線との回折効果以外の偏向作用を可視化する手法として発展している[3),4)]．電子線への偏向作用が位相分布として，直接，可視化できる電子線ホログラフィ[5)]や強度輸送方程式法（TIE：transport of intensity equation）[6)]も，磁性体を観察する限りにおいては，ローレンツ法の一種と考えられるが，これらについては本書2.1.4(4)項を参照いただきたい．

ローレンツ法には，①高倍率，高分解能で磁区，磁壁が直接観察できる，②磁性体中の欠陥，不純物などが観察できる，③磁場変化，温度変化など外部環境の変化の影響を動的に観察できる，などの特徴がある．これらの特徴を一つの装置で実現できるところも特徴の一つであり利点である．しかし，これらの利点を享受するためには，さまざまな技術や工夫が必要となる．

ローレンツ力による電子線の偏向角度βは，磁性体中の磁束密度をB_0，膜厚をt，電子線の波長をλとすると，次式で与えられる．

$$\beta = \frac{e}{h} B_0 \lambda t \qquad (2.1.5)$$

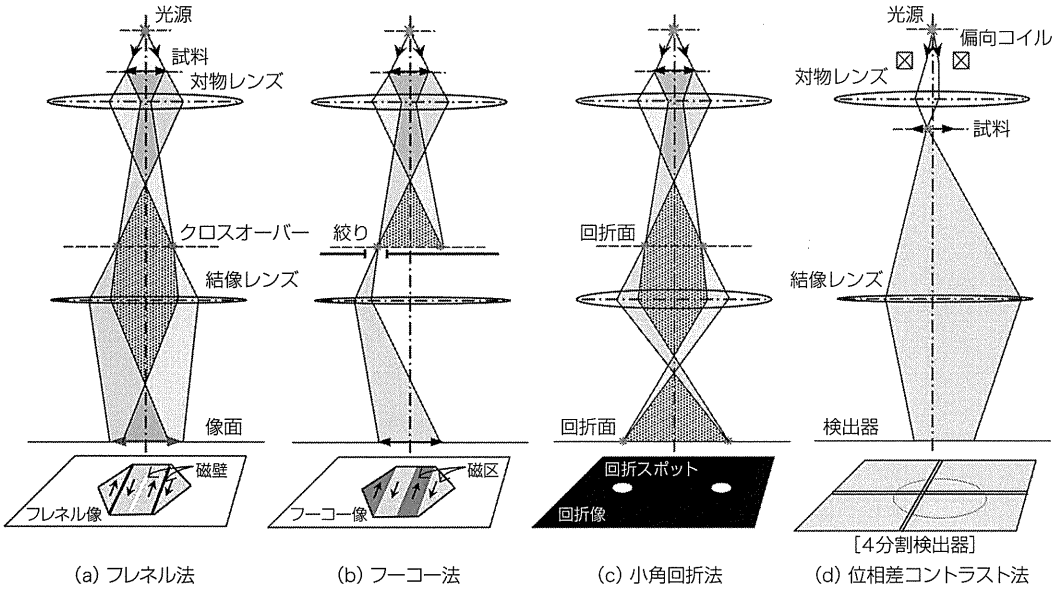
ここで，eは電子の電荷，hはプランク定数である．例えば，膜厚100 nmのコバルト（Co）薄膜を加速電圧200 kVの電子顕微鏡で観察する場合，$\beta = 1.1 \times 10^{-4}$ radとなり，βはブラッグ角より2桁も小さい．

さらに，磁性体を観察する場合には，電子レンズにより発生する磁場が試料の磁気状態に影響を与えないよう工夫が必要となる．一般的には，①対物レンズをオフする，②試料を空間磁場が十分に弱い位置まで移動させる，③長焦点弱励磁レンズを用いる，④磁気シールドレンズを用いる，などの対策が採られている．これらの対策は，いずれも高分解能観察と両立しない装置構成を必要とする．そのため，磁性材料観察のために特化した構成を持つ電子顕微鏡をローレンツ顕微鏡と呼び，他の装置と区別することが多い．

このように，観察時に試料を磁場に浸漬させない工夫が光学系に制約を与える．ローレンツ法の難しさは，対物レンズに制約を受けた光学系において小さなβを可視化するところにある．

図2.1.39に，透過電子顕微鏡（TEM）を用いて磁性材料を観察する場合の4種類の代表的な光学系を示す．図(a)は，試料のフォーカスをはずして磁壁を観察するフレネル（Fresnel）法である．簡便に磁壁を明または暗の線状コントラストで観察できるため，最も汎用されている．超伝導磁束量子観察に利用されているのも，主にこの光学系である[7)]．

図(b)は，複数の磁区により異なる方向に偏向を受けた電子線を回折面で取捨選択して磁区にコントラストを与えるフーコー（Foucault）法であ



(a) フレネル法　(b) フーコー法　(c) 小角回折法　(d) 位相差コントラスト法

図2.1.39　ローレンツ顕微鏡法の各種光学系

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 154

る．インフォーカスで観察できる利点があるが，コントラストの成因が画像情報の取捨であるため，捨てられた画像情報については改めて観察し直さなければならない．しかしこの欠点は，開発されたツインフーコー法（TFI）[8]により解決された．TFIでは，回折電子線の取捨選択に際して，絞りに代わり電子線バイプリズムを用いることにより，異なる方位に偏向を受けた電子線を個別かつ同時に結像できる．異なる情報を持つ複数枚の画像を同時取得できる手法であり，画像から磁区構造のみを抽出したり，元の顕微鏡像に修復する画像処理などが実現されている．

図(c)は，小角回折法である．偏向角度の小さな磁気回折スポットを高精度に観察するため，回折像の倍率を大きくする（すなわちカメラ長を長くする）工夫が施されている[9]．現在ではカメラ長9 kmの報告もある[10]．一般に，フーコー法が実施可能な光学系では，フレネル法と小角回折法を併用することが可能である．最近では，照射光学系を結像にも寄与させるように工夫することによって，通常のTEMを用いてフーコー法が実施可能な光学系が考案され，10^{-6}radの偏向角度も像として観察可能となった[10]．

この小角回折法は，カイラル磁性体の磁区構造評価に用いられ，カイラルスピンソリトン格子の傍証を得るなど物性評価に役立っており[11]，古くて新しい観察法として見直されている．

また，図(d)は，走査透過電子顕微鏡（STEM）を用いた位相差コントラスト（DPC：differential phase contrast）法である[12),13]．この手法は4分割検出器を用い，それぞれの検出器で得られた信号の各差分値から，電子線の偏向方位と偏向量を可視化する方法であり，定量的な観察も可能である．STEMに関する技術は，検出器系，分析器系への展開が急速に進行している．多分割検出器を用いた角度分解像の検出器技術には，特にローレンツ法との共通点も多い．実際，対物レンズが使用可能な誘電体観察では，原子レベルの電場観察も報告され始めている[14]．

一般に，新しい技術は観察対象や観察手法に新しい世界を拓いてくれる．収差補正器を用いることにより分解能を改善したローレンツ顕微鏡も報告され始めている[15]．今後，ローレンツ法にも飛躍的な技術進歩が期待される．

【文 献（2.1.4(3)）】

1) M. E. Hale et al.: J. Appl. Phys., 30, 789 (1959)
2) H. W. Fuller and M. E. Hale: J. Appl. Phys. 31, 1699(1960)
3) J. N. Chapman: J. Phys. D: Appl. Phys. 17, 623 (1984)
4) 原田　研：電子顕微鏡, 35, 62 (2000)
5) A. Tonomura: *"Electron Holography", 2nd ed.*, Springer, Heidelberg, Germany (1999)
6) K. Ishizuka and B. Allman: J. Electron Microsc., 54, 191 (2005)
7) K. Harada et al.: Nature 360, 51 (1992)
8) K. Harada: App. Phys. Lett. 100, 061901 (2012)
9) T. Koyama et al.: AIP Advances 2, 012195 (2012)
10) Y. Taniguchi et al.: App. Phys. Lett. 101, 093101 (2012)
11) Y. Togawa et al.: Phys. Rev. Lett. 108, 107202 (2012)
12) Y. Yajima et al.: J. Appl. Phys. 73, 5811 (1993)
13) 松元隆夫，本吉康弘：顕微鏡 44, 7 (2009)
14) N. Shibata et al.: Nature Phys. 8, 611 (2012)
15) C. Phatak et al.: Phys. Rev. Lett. 108, 067205 (2012)

（原田　研）

(4)　ホログラフィ電子顕微鏡

(a) ホログラフィ電子顕微鏡の構成要素

電界放出型電子銃と電子線バイプリズムを搭載した透過電子顕微鏡をホログラフィ電子顕微鏡と呼ぶ．電界放出型電子銃は高い空間干渉性を持つ電子波を得るために不可欠であり，電子線バイプリズムは電子の波を干渉させ電子波の位相変化量を計測するために使用する．

(b) 電子線ホログラフィの原理と手法

ホログラフィという結像手法は，1948年にガボールが電子レンズの収差を補正するために考案した[1]．1960年代の終わり以降，日本の外村，ドイツのリヒテ，イタリアのポッツイらによって，電子線ホログラフィの技術は収差補正の手段としてだけでなく，ミクロン（μm）～ナノメートル（nm）領域の電位分布や磁力線を観察する手段として確立されていった[2)~4)]．

電子線ホログラフィにはいくつかのタイプがあるが，ここでは現在もっとも一般的に使われているoff-axis型電子線ホログラフィを紹介する．電子線ホログラフィでは，ホログラムと呼ばれる干渉縞を撮影し，その干渉縞から元の像を再生する2段階の結像方法がとられる．

図2.1.40に，ホログラム撮影の模式図を示す．電子銃から放出された電子の波は，試料面では平面波として扱うことができる．試料を透過した電子は試料が持っている電位分布や磁場によって加速・減速・偏向され，試料直下では凹凸に変調された波面を形成する．この変調された電子波を物体波と呼び，波面の進みや遅れを位相情報という．一方，試料の横の何もないところを透過した波は，

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 155

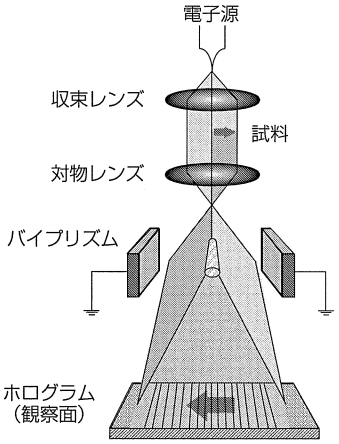


図 2.1.40　ホログラムの撮影

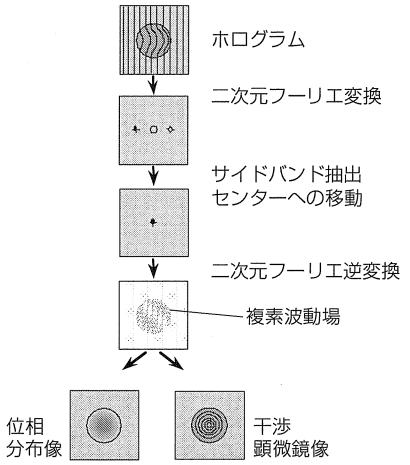


図 2.1.41　フーリエ変換法による像再生

試料面を通り過ぎても平面波のままであり，これを参照波と呼ぶ．電子線バイプリズムは，電子顕微鏡の本体に接地された2枚の平行平板の間に直径0.5 μm程度の細い導電性の糸を張ったものである．電子は負の電荷を持っているので，この糸にプラスの電位を印加すると，その両側を通る物体波と参照波は引き寄せられるように偏向し，その下の観察面で重なり合って，干渉縞を形成する．物体波の持つこの位相情報は，干渉縞の曲がりとなって，フィルムやカメラで記録される．

図 2.1.41 には，像再生のためのフーリエ変換法と呼ばれる画像解析の手順を示す．この画像解析では，ホログラムから位相分布像や干渉顕微鏡像を再生する．電位分布は位相分布像として再生することが多く，磁場は干渉顕微鏡像として示すことが多い．

(c) 電子線ホログラフィの応用分野

図 2.1.42 には，薄いカーボン膜に付着したバリウムフェライト単磁区粒子を観察した例を示した[5),6)]．図(a)は，通常の電子顕微鏡像であり，粒子の形状以外に何の情報もない．図(b)はホログラムであり，干渉縞が粒子の周辺で曲がっている．この「曲がり」に粒子周辺の磁力線に関する位相情報が含まれている．図(c)は，フーリエ変換法で再生した干渉顕微鏡像である．磁力線がはっきり見え，この粒子は一つの磁区を持つ「単磁区粒子」であることがわかる．このような磁力線観察は，さまざまな磁性体の研究開発に非常に役立つと考えられる．また，半導体内のドーパント分布やリチウムイオン電池内のリチウムイオン分布を電位分布から求めるなど応用分野はますます広がりつつある（リチウムイオン電池の電位分布計測については本書第6章に詳しく記述）．

【文 献（2.1.4(4)）】

1）D. Gabor : Nature 161, 777 (1948)
2）A. Tonomura : Advances in Physics, 41, 59 (1992)
3）H. Lichte : Ultramicroscopy, 20, 293 (1986)
4）S. Frabboni, G. Matteucci and G. Pozzi : Phys. Rev. Lett., 55, 2196 (1985)

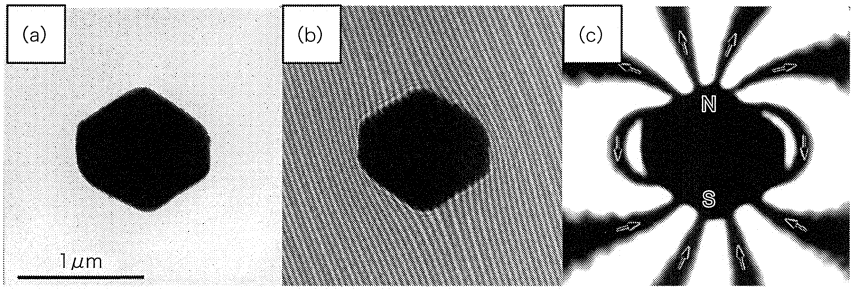


図 2.1.42　バリウムフェライト単磁区粒子．(a) 透過電子顕微鏡像，(b) ホログラム，(c) 干渉顕微鏡像

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 156

5) T. Hirayama, Q. Ru, T. Tanji and A. Tonomura: Appl. Phys. Lett., 63, 418 (1993)
6) T. Hirayama, J. Chen, Q. Ru, K. Ishizuka, T. Tanji and A. Tonomura: J. Electron Microsc., 43, 190 (1994)

（平山　司）

(5)　画像処理に基づく収差補正電子顕微鏡（実時間焦点位置変調電子顕微鏡）

電子顕微鏡の収差を取り除く方法として，多極補正子を用いてハードウェアにより電子光学的に取り除く方法のほかに，観察された複数枚画像を用いてソフトウェアにより画像処理的に取り除く方法がある．電子光学的手法では収差そのものをその場で補正するが，画像処理に基づく方法では収差の影響を受けた画像から収差の影響を後処理で補正することになる．また，画像処理に基づく方法では，収差の影響を補正する機能に加えて，試料下面波動場を再構成するという電子光学的手法にはない機能を持っている．

電子顕微鏡の分解能は，近年に至るまで球面収差によって制限されていた．画像処理に基づいて球面収差の影響を補正する手法の代表例は，1968年に提案されたShiske法[1]であり，多極子による球面収差補正より実用化の歴史は古い．この方法では，フォーカスの異なる2枚以上の観察画像を用いて球面収差の補正が行われる．複数枚画像が必要な理由は，1枚では位相コントラストが伝達されない空間周波数成分が必ず存在するため，その成分を他の観察画像で補う必要があるためである．

画像処理による球面収差補正法は，1980年代後半になって，干渉性の高い電界放出型電子銃の利用ならびに高性能CCDカメラの利用が広く普及した結果，高解像度の画像取得が可能になり，加えて，パソコンの計算能力の向上により画像処理能力が飛躍的に向上したため，さまざまな方式が考案された．

すなわち，実空間で全処理が実現される焦点位置変調法（DIMP法）[2]やSchiske法を発展させたParaboroid法[3]，像強度の伝搬を議論するTIE法[4]，反復繰返し計算により波動場を回復する方法[5]などである．また，フォーカスを一定間隔ずらして撮影したフォーカスシリーズ像を，フォーカス軸を第3の軸としてダイレクトにフーリエ変換する三次元フーリエフィルタリング法[6]や，コマ収差や3回対称の非点収差の影響を補正し，かつ色収差による像の劣化を軽減できるTiltシリーズを用いた方法[7]やHollow-cone照明法を用いた処理法も提案されている．

これらの手法の中で，焦点位置変調法はすべての処理が複数枚画像の重み付き積分でのみ実行され，フーリエ変換処理を伴わないという特徴がある．処理に用いる画像の重み係数は，観察に用いた電子顕微鏡のコントラスト伝達関数と，処理後に実現したい実効的コントラスト伝達関数によって，一義的に求めることができる．すべての処理が実空間で行われるという特徴を生かし，浮遊型高電圧電源による高速で高精度の焦点位置変調技術，ならびに滞在時間型重み付け方式と高速差分処理CCDカメラの開発により，実時間焦点位置

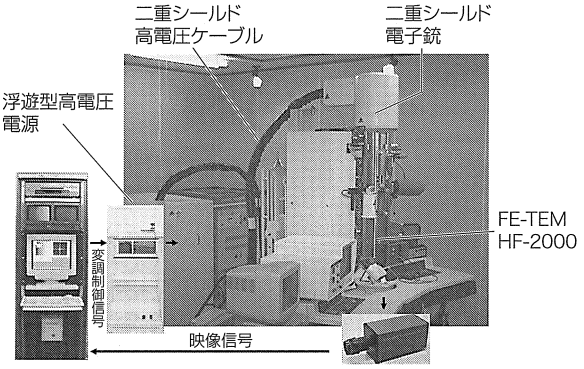


図2.1.43　実時間焦点位置変調電子顕微鏡の概観図

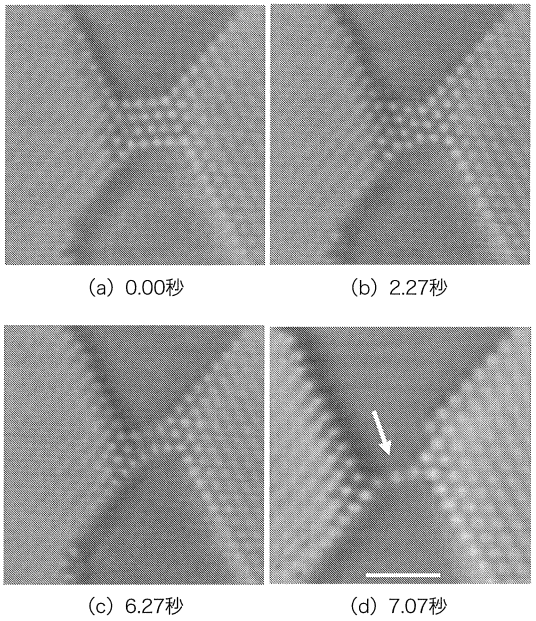


図2.1.44　金原子鎖の形成

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 157

変調電子顕微鏡（real-time DIMP-TEM）が開発された．この顕微鏡では，画像処理を意識することなく，実時間（ビデオレート）で球面収差補正処理と位相・振幅コントラストの分離再構成処理が同時に連続して行われる．そのため，ソフトウェア型の球面収差補正電子顕微鏡ということができる[8]．

図2.1.43は，実時間焦点位置変調電子顕微鏡の概観とシステム構成図であり，図2.1.44は，実時間で球面収差補正処理された金原子鎖の球面収差補正位相像である．金原子鎖の形成過程が球面収差による画像のボケ無しに明瞭に動的観察されているのが確認できる[9]．

【文 献（2.1.4(5)）】

1) P. Schiske: Proc. 4 th Conf. on Electron Microscopy (held in Rome), p. 145 (1968)
2) T. Ikuta: J. Electron Microsc. 38, 415 (1989)
3) D. van Dyck, M. Op de Beeck and W. Coene: Optik 93, 103 (1993)
4) K. A. Nugent, T. E. Gureyev, D. F. Cookson, D. Paganin and Z. Barnea: Phys. Rev. Lett. 77, 2961 (1996)
5) L. J. Allen, W. McBride, N. L. O'Leary and M. P. Oxley: Ultramicroscopy 100, 91 (2004)
6) T. Kawasaki, Y. Takai, T. Ikuta and R. Shimizu: Ultramicroscopy 90, 47 (2001)
7) A. I. Kirkland, O. W. Saxton and G. Chand: J. Electron Microsc. 46, 11 (1997)
8) Y. Kimura, Y. Takai, T. Kawasaki, T. Ikuta, R. Shimizu, Y. Sato, S. Isakozawa and M. Ichihashi: Development of a real-time defocus image modulation processing electron microscopy. II. Construction. J. Electron Microsc. 48, 873-876 (1999)
9) Y. Takai, T. Kawasaki, Y. Kimura and R. Shimizu: Phys. Rev. Lett. 87, No. 3, 106105 (2001)

（高井　義造）

(6)　パルス電子顕微鏡

透過電子顕微鏡法（TEM：transmission electron microscopy）にパルス電子源（1.1.2(6)項参照）を用いることで，TEM観察および分析の時間分解能を飛躍的に上げることができる．従来のTEM観察では時間分解能が数十ミリ秒（10^{-2} s, ms）であったのに対し，パルス電子顕微鏡法ではナノ秒（10^{-9}s, ns）から100フェムト秒（10^{-13} s, fs）など10桁近くも上がる．この時間領域では，融解や再結晶化，欠陥動力学，化学結合の変化，磁気的スイッチなどを微視的に実時間で観察できるようになる．パルス電子顕微鏡法の開発は1970年代からすでに始まっているが[1),2)]，最近の発展は特に目覚ましい．

ナノメートル領域で起こる高速現象にはまだ未開拓の部分が多い．例えば，THzテクノロジーや触媒反応過程，タンパク質構造解析など，材料科学・物理・化学・生物学にわたる広い分野で，構造動力学の解明が求められている．図2.1.45に，高速領域における代表的な基礎的過程および高速現象を示す．100フェムト秒はおよそ格子のデバイ周期に対応する時間であり，この時間分解能があれば格子の過渡的な振る舞いですら直接に追跡・解明することができる．

現在，二つのパルス電子顕微鏡法が提案されている．その一つは，高速電子顕微鏡法[3]の流れを汲むダイナミック透過電子顕微鏡法（DTEM：dynamic transmission electron microscopy）[4]である．高速で起こる非可逆過程の像観察を優先しており，現在15ナノ秒の時間分解能を持ちながら10 nm以下の空間分解能が達せられている[5]．もう一つは，時間分解電子回折法[6]の流れを汲む超高速電子顕微鏡法（UEM：ultrafast electron microscopy）[7]である．超高速で起こる可逆過程の観察を優先しており，ピコ秒（ps）以下の時間分解能が可能である[8]．

図2.1.46に，パルス電子顕微鏡法の基本的原理を示す．従来のTEMと大きく異なるのは，電子源部と試料部にパルスレーザによる照射系を持つ点である．レーザの波長は目的に合わせて適宜変更する．まず電子源部の陰極にレーザを照射してパルス電子線を生成する．この電子線を使い，レーザ励起によって試料に誘起された高速現象を観察する．電子パルスと試料励起のレーザパルスを精度よく同期させ，電子パルスに遅延時間を加えることで時間分解観察を行う．なお，超音波や高速磁場などレーザ以外の方法で試料を励起することも可能である．また，検出系は分析の目的次第で高速現象用に代える必要がある．

高速現象を検出するには，光学分野のポンプ＝プローブ法に似た方法を使う．レーザで試料を励起（ポンプ）し，時間を正確に遅延させたパルス電子を使って，像や回折図形として過渡状態を記録（プローブ）する．検出には，明・暗視野法，制限視野回折，ローレンツ顕微鏡法，電子エネルギー損失分光法などが利用できる．電子パルス内の電荷密度が高い場合，空間電荷効果[9]が大きくなるため注意が必要である．

パルス電子顕微鏡法には，以下の代表的な動作モードがある．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 158

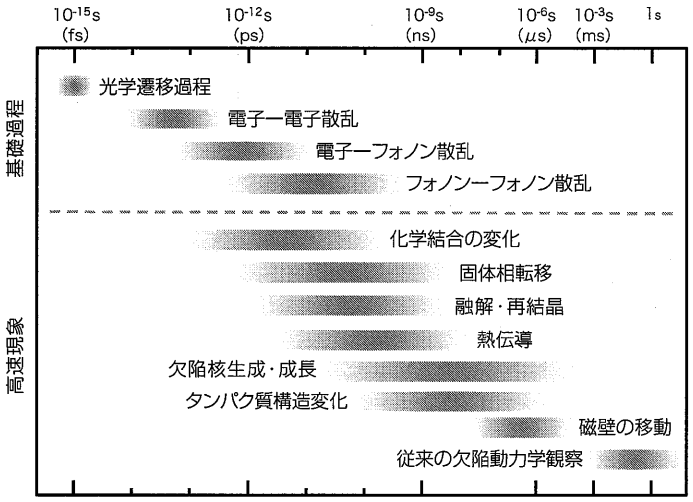


図 2.1.45　ミクロ領域における代表的な基礎過程および高速現象

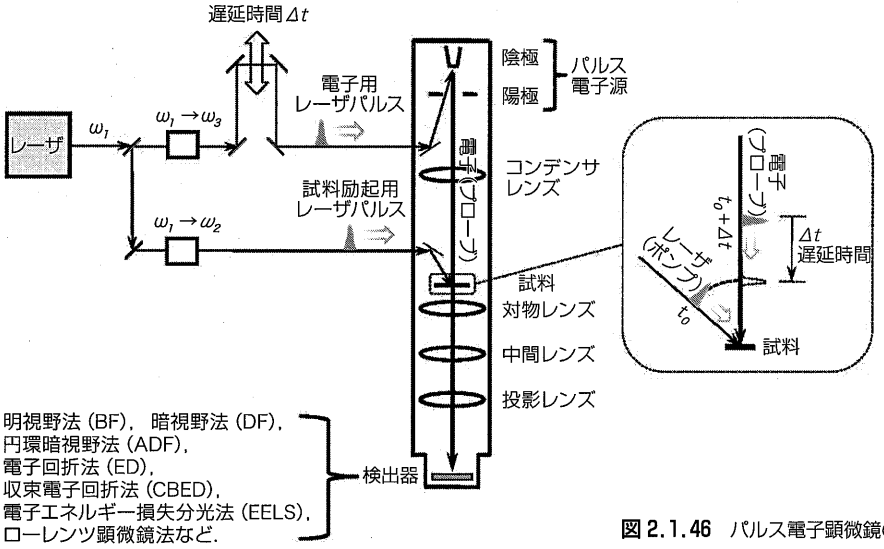


図 2.1.46　パルス電子顕微鏡の概念図

(a) 多発照射モード（multi-shot mode）

誘起される現象が可逆過程あるいは再現可能な過程の場合，遅延時間を一定にして，現象を何度も再現させる．そしてそのつどパルス電子で信号を記録する．つまり，多発の電子パルスで照射することにより，信号を積算して十分な強度を得る．特にパルス当たりの電子数を数個にまで減らす場合を単電子結像法（single-electron imaging）[10]と呼び，空間電荷効果を無視できるためフェムト秒台の高い時間分解能が得られる．

(b) 単発照射モード（single-shot mode）

誘起現象が不可逆過程の場合，遅延時間を決め，単発の電子パルスを使って像や回折図形を記録する．分析に十分な信号強度を得るためには，パルス当たりの電子数が，少なくとも 10^7～10^8 個（結像）もしくは 10^4～10^8 個程度（回折図形）必要である．

パルス電子顕微鏡法はまだ完成した技術とは言えない．今後も時間分解能，空間分解能，可干渉性，スピン偏極などの向上のためにパルス圧縮法や電子源の開発などが進むと期待される．また，試料観察においても液体やガス雰囲気下での観察など各種の技術が開発されると期待される．

【文 献（2.1.4(6)）**】**

1) Bostanjoglo O., Rosin T.: Mikroskopie 32, 190 (1976)
2) Ura K., Fujioka H., Saito T., Morimura N.: J. Elect. Micro. 27, 311 (1978)
3) Bostanjoglo O.: Adv. Imaging Electron Phys. 121, 1 (2002)

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 159

and references there in.
4) King W. E., Campbell G. H., Frank A., Reed B., Schmerge J. F., Siwick B. J., Stuart B. C., Weber P. M.: J. Appl. Phys. 97, 111101 (2005).
5) LaGrange T., Campbell G. H., Reed B. W., Taheri M., Pesavento J. B., Kim J. S., Browning N. D.: Ultramicroscopy 108, 1441 (2008)
6) Helliwell J. R. and Rentzepis P. M. (editors): *Time-Resolved Electron Diffraction*, Oxford University Press (1997)
7) Zewail A. H., *4D Electron Microscopy-Imaging in Space and Time*, Imperial College Press (2010)
8) Barwick B., Park H.-S., Kwon O.-H., Baskin J.S., Zewail A. H.: Science 322, 1227 (2008)
9) Siwick B. J., Dwyer J. R., Jordan R. E. and Miller R. J. D.: J. Appl. Phys. 92, 1643 (2002)
10) Lobastov V. A., Srinivasan R., Zewail A.H.: Proc. Natl. Sci. USA, 102, 7069 (2005)

（室岡　義栄）

(7)　環境制御型電子顕微鏡

近年，環境制御・透過電子顕微鏡（ETEM：environmental transmission electron microscope）が注目されている．ETEMは通常の透過電子顕微鏡（TEM）とは異なり，気体中あるいは液体中の試料を，高い空間分解能でその場（*in situ*）観察できる装置である．環境セル（E-cell：environmental cell）とも呼ばれるETEMの試料室には，電子銃や鏡筒の内部は高真空に保ったままで気体あるいは液体を導入できる．

環境セルの第1の方式では，薄い隔壁で覆われた空間に試料，気体そして液体を導入する（隔壁方式）．隔壁の素材としてC（炭素）やSi_3N_4（窒化ケイ素）などが用いられる．隔壁方式にはさらに二つのタイプがあり，すなわち，鏡筒内に隔壁を設置するタイプと，鏡筒は通常のTEMと同一としてサイドエントリータイプの試料ホルダに隔壁を設け試料の周囲にのみ気体や液体を導入するタイプである．このほかに，試料にガスを噴射できる試料ホルダや，最近ではMEMS技術を適用した微細加工による隔壁方式の試料ホルダも開発・市販されている．

環境セルの第2の方式は，差動排気方式と呼ばれ試料周辺に気体を導入できる．すなわち試料の上下に，電子線通路に沿って1対のオリフィスを配置して試料周辺からオリフィスを通って漏れ出る気体を，強力な真空ポンプで排気する．さらに複数のオリフィス対を配置すれば，試料から離れるにしたがって気体圧力を徐々に減少させることができて，試料周辺の気体圧力は高く，そして電子銃は高真空に保つことが可能となる．

以上の2方式のうち，気体圧力を大気圧程度まで高めたい場合や飽和蒸気圧の高い液体を導入する場合は，隔壁方式が採用される．特にサイドエントリタイプの試料ホルダに隔壁を設けた場合には，通常のTEM本体の真空排気系を大きく変更する必要がなく簡便にETEM観察が開始できる．しかし，万一，観察中に隔壁が破損したときに電子銃への気体あるいは液体の突入を防ぐ対策を講じておく必要がある．一方，差動排気方式では試料周囲の空間を通常のTEMと同程度に確保できる．この広い空間を生かして，通常観察用のサイドエントリタイプの試料ホルダの多くがそのまま使用でき，またETEM観察と同時に試料のさまざまな特性測定を環境セル内で行うことも可能である．差動排気方式の環境セルをTEMに組み込むためには，以前は大規模な装置の改造・開発が必要だったが，最近では電界放射型の電子銃と対物レンズの球面収差補正子を備えた高性能TEMに，試料周囲の気体圧力が数千Pa程度（大気圧の数%程度）で高空間分解能観察を実現可能とする環境セルを組み込んだETEMも市販されている[1]．電子エネルギー損失分光分析に加えて，高感度のX線元素分析も可能である．ただし，試料周辺の気体圧力をさらに1桁上げることは容易ではない．

ETEM観察において留意したいことは，電子線が試料のみならず環境セル内の気体，液体によっても散乱されるために，TEM像の像質の劣化が避けられないことである．最近開発された隔壁方式の試料ホルダによれば，電子線が透過する液体層や気体層（大気圧程度）の厚さを薄くできるように設計されており，結晶試料では格子縞を観察することも可能となっている．しかし，隔壁方式では，さらに隔壁自体による散乱も，像質の大きな劣化をもたらす．一方で，差動排気方式のETEMでは，隔壁による像質の劣化がないこともあり，例えば触媒として活性中の金属粒子表面の原子スケール*in situ*構造解析[2]が可能で，さらにその表面に吸着している気体分子をも直接観察することも可能となっている．

このほかに，ETEM観察中の試料の電子線照射損傷についても考慮が必要[3]なことがある．現状では，上記のETEM技術の進歩を考慮して，観察の対象・目的に応じた最適の環境セルの方式が選択されている．いずれにしろ，ETEMは原子

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 160

スケールでの物質の合成プロセスの解析[4]，機能を発現中の物質構造解析[5]など多くの科学・技術分野に応用されていくであろう．

ETEMの開発史をまとめる誌面の余裕はないが，最後に特筆しておきたいことは，1968年において，すでに我が国で，橋本初次郎（当時京都工芸繊維大学，後に大阪大学）と江藤輝一（日本電子）らが差動排気方式のTEM内に気体を導入して，金属酸化物の結晶成長をその場観察していた[6]ことである．ETEMの源流の一つが我が国にあったことは記憶しておきたい．

【文 献（2.1.4(7)）】

1) S. Takeda and H. Yoshida: Microscopy 62, 193-203 (2013)
2) H. Yoshida, Y. Kuwauchi, J. R. Jinschek, K. Sun, S. Tanaka, M. Kohyama, S. Shimada, M. Haruta and S. Takeda: Science 335, 317 (2012)
3) Y. Kuwauchi, H. Yoshida, T. Akita, M. Haruta and S. Takeda: Angew. Chem. Int. Ed, 51, 7729 (2012)
4) H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno and Y. Homma: Nano Lett. 8, 2082 (2008)
5) T. Uchiyama, H. Yoshida, Y. Kuwauchi, S. Ichikawa, S. Shimada, M. Haruta and S. Takeda: Angew. Chem. Int. Ed. 50, 10157 (2011)
6) H. Hashimoto, T. Naiki, T. Eto and K. Fujiwara: Jpn. J. Appl. Phys. 7, 946 (1968)

（竹田　精治）

(8)　クライオ電子顕微鏡（Cryo-TEM）

クライオ電子顕微鏡は，試料ステージを液体窒素あるいは液体ヘリウムを用いて冷却することができる電子顕微鏡であり，おもにタンパク質や核酸などの生体分子の構造解析や細胞や組織の立体像観察に用いられる．一般に，生体試料の構造解析にはX線，NMRなどがよく用いられるが，これらの手法は，観察する試料に対する制限がきつく，特に超分子複合体のような巨大な分子の構造解析には適していない．一方，電子顕微鏡を用いた構造解析の手法は，分子量や精製度に対する制限が緩いため汎用性が非常に高く，近年の構造生物学分野では欠くことのできない技術となっている．

生体分子も細胞も生理的な水溶液中で機能しているため，真空中で観察を行う一般的な電子顕微鏡では乾燥により構造が変化してしまい，機能状態を観察することができない．そのため，一般には酢酸ウランやリンタングステン酸等の重金属により染色し，乾燥させる負染色法が用いられる．しかしこの方法で観察できるのは，試料を覆う重金属の殻で，生体試料を直接可視化しているわけではない．また，染色剤のpHや染色後の乾燥の影響も完全になくすことはできない．そこで，生体試料を染色することなくガラス状の氷の中に閉じ込めた急速凍結氷包埋試料を観察するクライオ電子顕微鏡が開発された．

氷包埋試料は，生体試料が分散した水溶液を無数の穴の開いたカーボン膜を支持膜とする電子顕微鏡用グリッドに載せ，水分の大半をろ紙で吸い取った後に，液体エタンに突入させ，急速凍結することによって作製する．この方法は，生体試料そのものの像を撮影することができるだけでなく，水溶液のpHを変化させたり，他の化学物質を添加することで，溶液条件の変化に伴う構造変化をも解析することができる．

大きな問題は，生体試料が電子線照射に非常に弱く，1 Å^{2}あたり数～数十電子程度の弱い電子線照射によって破壊されてしまうことである．この電子線照射ダメージを軽減するほぼ唯一の方法が冷却であり，試料を液体窒素温度まで冷却することで，常温と比べて約10倍，液体ヘリウム温度で約20倍程度電子線照射ダメージを軽減できるという計測結果がある[1]．ただ，試料の冷却によってダメージを軽減したとしても照射できる電子線量はごくわずかで，通常10～30 e$^-$/Å^{2}程度の電子線照射によって撮影するため画像のS/Nは非常に低く，ノイズに埋もれた画像しか得られない．そのため近年では，電子分光装置（エネルギーフィルタ）によって非弾性散乱電子を除去し，背景ノイズの大半を除いたゼロロス像を用いることにより，構造解析の精度と分解能を高める努力も行われている．

クライオ電子顕微鏡には大きく分けて2種類ある．クライオ電子顕微鏡として設計されたものと，クライオ試料ホルダを汎用電子顕微鏡に装着したものである．前者は電子顕微鏡自体に比較的大きめの冷媒タンクを持っており，試料を長時間冷却することができる．最近では外部タンクから内部タンクへ液体窒素を自動供給できるシステムも存在しており，外部タンクに100 Lの液体窒素タンクを用いると，約1週間にわたって試料を冷却し続けることが可能である．後者に装着する試料ホルダは小型の冷媒タンクを備え付けたもので，冷媒タンクからホルダ先端の試料装着部位まで金属の熱伝導によって冷却する．コールドトラップが装備されている汎用電子顕微鏡であれば，このホ

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 161

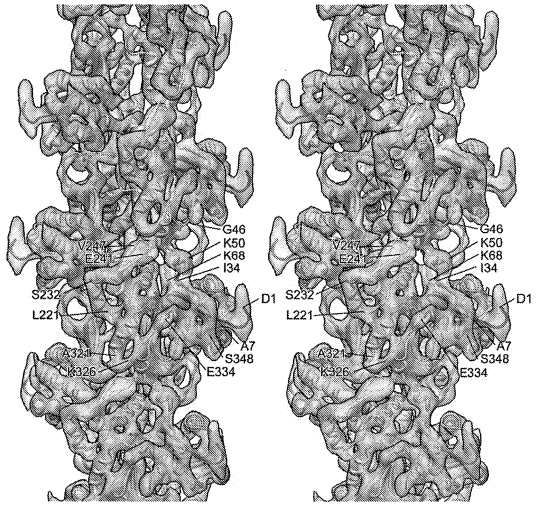


図 2.1.47　単粒子像解析法によって明らかにされたアクチン繊維構造の立体視ペア[2]．アクチン繊維の直径は 7 nm

ルダを装着することでクライオ電子顕微鏡として使用可能である．前者の専用装置に比べて，試料ステージの安定性が低いことや，冷媒の保持時間が短いなどの問題があるが，安価でクライオ観察ができる．

クライオ電子顕微鏡を用いた構造解析法には，大きく分けて，電子線結晶構造解析法，単粒子像解析法，電子線トモグラフィ法がある．電子線結晶構造解析法は，試料として二次元あるいは薄い三次元結晶を用い，X 線結晶構造解析と同様に，傾斜試料から多くの回折像と電子顕微鏡像を収集して構造解析を行う．二次元的に集合しやすい膜タンパク質の構造解析に適しており，高分解能での解析が可能である．また，単粒子像解析法は，結晶になりにくい複合体の構造解析に用いられ，ガラス状の氷薄膜中に凍結包埋されてさまざまな向きを向いた分子像を多数集め，向きや形で分類し，平均化して，立体像を再構成する．この方法は分子量や溶液条件に対する制限が極めて緩く，すでに数多くの生体分子複合体の構造解析に用いられている（**図 2.1.47**）．また，分子像の画質を高め，数を増やすことで分解能を大幅に改善できるため，らせん対象を持つ繊維構造体や正二十面体対称性を持つ球状ウィルスなど対称性の高い複合体では，原子レベルの高分解能が達成されるようになった．

電子線トモグラフィ法は，同一視野範囲をさまざまな角度に傾斜して撮影し，その角度情報から

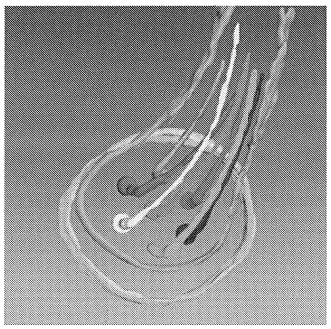


図 2.1.48　電子線トモグラフィ法によって明らかにされた磁性細菌 MO-1 の水平連結六方 7 連べん毛モータ[3]．7 個のべん毛モータ間の距離は 60 nm

立体像を再構成する方法で，細胞や組織など不定形試料の構造解析に威力を発揮する．得られる立体像の分解能は低いものの，完全に機能状態の細胞などで構造観察ができる唯一の手法であり，細胞中での目的分子の分布や，分子間相互作用なども観察することができ，細胞生物学にとって大変有用な技術になりつつある（**図 2.1.48**）．

このように，試料の状態に応じてさまざまな手法を使い分けることができるクライオ電子顕微鏡は，生命科学にとって極めて重要な役割を担っている．より解像度の高いカメラの活用や像撮影の自動化によるデータ収集の効率化により，構造解析の高分解能化と高速化を図ることで，より幅広い生命科学分野での利用が期待されている．

【文 献（2.1.4(8)）**】**

1）Fujiyhoshi, Y：“The structural study of membrane proteins by electron crystallography”, Adv. Biophys. 35, 25-80（1998）
2）Fujii, T., Iwane, A., Yanagida, T. & Namba, K：“Direct visualization of secondary structures of F-actin by electron cryomicroscopy”, Nature 467, 724-728（2010）
3）Ruan, J., Kato, T., Santini, C. L., Miyata, T., Kawamoto, A., Zhang, W. J., Bernadac, A., Wu, L.-F., & Namba, K：“Architecture of a flagellar apparatus in the fast-swimming magnetotactic bacterium MO-1”, Proc. Natl. Acad. Sci., USA 109, 20643-20648（2012）

（加藤　貴之・難波　啓一）

(9)　位相差電子顕微鏡

位相差法では，像情報を担う搬送波の位相を制御し，透明体のコントラストを回復する．その位相制御を行うのが位相板である．電子顕微鏡では，位相板に薄膜と電極を使う二つの方法がある．両者ともに，その提案は 1947 年ドイツの電顕学者

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 162

Boersch により行われた[1]．しかし，本来の性能を持った位相差電子顕微鏡の実現には，2001年の Danev らの報告まで，50年以上の歳月を要した[2]．薄膜型位相板の心臓部は超薄の非晶質炭素膜だが，電子線が誘起する帯電問題が大きな壁となり，長い間実現が阻まれてきた．本項では特に位相差電子顕微鏡の原理と手法を解説し，実際の応用例は5.1.2項に譲る．

位相差法の原理は，見えない空気を「かげろう」として見る日常経験の背後にある原理と同じである．透明物質でも屈折率の内部分布があると，波は一種のプリズム効果で曲がる．この曲がりにより，スクリーン上に波の集中する所と拡散する所が生まれ，明るさの濃淡すなわちコントラストが生まれる．このかげろうを見る原理を，レンズ系を用いて体系的に実現するのが，この位相差電子顕微鏡である．モノの屈折率変化は，透過した波の位相変化（位相差）として顕現するので，その位相変化の画像化として位相差顕微鏡の名前が冠された．

レンズをフーリエ変換（FT）装置ととらえる波動光学では，顕微鏡による結像を2段階の FT 変換過程として定式化する．関数（モノ）は2回のフーリエ変換でもとの形（イメージ）に戻るからである．位相差法における位相板の働きは，図2.1.49(a)に示すように，モノ波動 $\phi_0(\boldsymbol{r})$ の最初のフーリエ変換後の後焦点面における波動変調（乗算される変調関数を $H(\boldsymbol{k})$ と表記）として表現される．

ここで入射した平面波1がどのように像を作り出すかを見てみよう（図(b)参照）．平面波1がモノに当たり通過すると，平面波1はモノの屈折率分布を反映した位相（$\theta(\boldsymbol{r})$）を含む複素波動関数 $e^{i\theta(r)}$（複素透過率とも呼ばれる）となる．それがフーリエ変換されて後焦点面に現れる．そこで変調関数 $H(\boldsymbol{k})$（例えばピンボケを与える焦点外し，レンズ収差，位相板など）で変調を受ける．この変調の数学表現が $H(\boldsymbol{k})\mathrm{FT}[e^{i\theta(r)}]$ である．それからもう1回フーリエ変換され像面上の波動となる．2回の FT により最終的に $\mathrm{FT}[H(\boldsymbol{k})]\otimes e^{i\theta(r)}$（⊗ は重畳積（コンボルーション））となる．ここで座標 $\boldsymbol{r}$ の符号は無視した．実際に観測されるのは，像波動ではなく波動の強度である．すなわち像波動の絶対値の2乗である．その場合，$H(\boldsymbol{k})$ を焦点外し量やレンズ収差量を含む波面位相変調 $e^{i\gamma(k)}$ で代表すれば，位相 $\theta(\boldsymbol{r})$ が1より十分小さい，いわゆる弱い位相物体の場合，像強度は以下となる．

像強度：

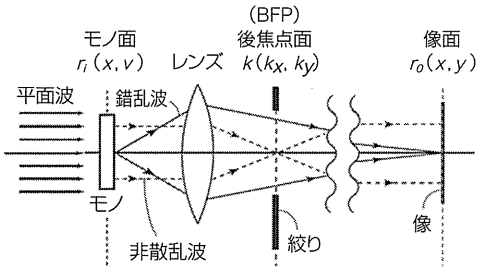
$$|\mathrm{FT}[e^{i\gamma(k)}]\otimes e^{i\theta(r)}|^2\cong|\mathrm{FT}[e^{i\gamma(k)}]\otimes(1+i\theta(\boldsymbol{r}))|^2$$
$$=1-2\mathrm{FT}[\sin\gamma(\boldsymbol{k})]\otimes\theta(\boldsymbol{r}) \qquad (2.1.6)$$

また波動位相 $\gamma(\boldsymbol{k})$ の具体的な形は球面収差を無視すると以下で与えられる．

$$\gamma(\boldsymbol{k})=-\pi\lambda\Delta z\boldsymbol{k}^2 \quad (\boldsymbol{k}^2=k_x^2+k_y^2) \qquad (2.1.7)$$

ここで λ は電子波の波長，Δz はデフォーカス（焦点外し量）である．

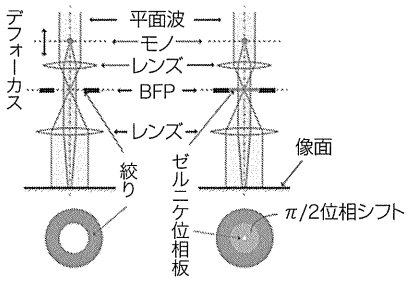
式(2.1.6)で，1は背景の明視野，第2項が位相差像に対応する．CTF の一種 $\sin\gamma(\boldsymbol{k})$ の FT が位相像 $\theta(\boldsymbol{r})$ を変調し，各周波数成分を $\sin\gamma(\boldsymbol{k})$ に従って変化させる．特に sin 関数は0からス



(a)結像過程における三つの面の座標
（モノ面(**r**)、後焦点面(**k**:**r**のFT共役座標)、像面(**r**)）

$$1 \xrightarrow{} e^{i\theta(r)} \xrightarrow{\text{2DFT}} H(\boldsymbol{k})\mathrm{FT}[e^{i\theta(r)}] \xrightarrow{\text{2DFT}^{-1}} \{\mathrm{FT}^{-1}[H(\boldsymbol{k})]\}\otimes e^{i\theta(r)}$$

(b)(a)の結像に対応した2回のフーリエ変換と後焦点面における変調（$H(\boldsymbol{k})$ の乗算過程）



(c)デフォーカス（通常法）位相差法の概念図　(d)ゼルニケ位相差法の概念図

図2.1.49　結像過程における位相差法の特徴

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 163

タートするので低周波成分が減少し，コントラストを著しく弱くする．

像のコントラストを回復させるには，式(2.1.7)で低周波成分が大きくなるよう Δz を大きくする必要があり，大きなデフォーカス（ピンボケ）を与えなければならない．像のコントラストをデフォーカスにより回復すると，付随してボケによる分解能低下を引き起こす．それを回避するのがゼルニケ位相差法である．ゼルニケ位相板は，厚さが20～30 nmの非品質炭素膜でできており，図(d)に見るように，中心に孔があいている（1 μm以下）．背景光を形成する非散乱電子波は中心孔を通り，モノにより散乱された電子波は位相を90°($\lambda/4$)ずらす炭素膜を通過する．その結果として，CTFは $\sin\gamma(\boldsymbol{k})$ から $\cos\gamma(\boldsymbol{k})$ に変換される．

次に，位相法の像がどのような特徴を持つのかを，シミュレーション像を用いて説明しよう[3]．**図2.1.50**に，赤富士(a)を二次元位相物体(b)と見たてた通常法とゼルニケ位相差法のシミュレーションが示されている．

図(c)と(d)は，デフォーカスを用いる通常法の場合である．デフォーカスゼロでは位相物体の特徴として像コントラストはゼロとなり，文字どおり透明である（図(c)）．50 μmのデフォーカスを与えると，弱いながらコントラストが回復する（図(d)）．先にも述べたがデフォーカスは像をぼかす．その作用は先に述べた $\sin\gamma(\boldsymbol{k})$ というCTFによる変調である．$\sin\gamma(\boldsymbol{k})=-\sin(\pi\lambda\Delta z\boldsymbol{k}^2)$ となるので $\Delta z=0$(正焦点)の場合(図(c))，$\sin\gamma(\boldsymbol{0})=\sin 0=0$となり，像コントラストは0となる．$\Delta z\neq 0$のときは，$|\boldsymbol{k}|$が大きい所で $\sin\gamma(\boldsymbol{k})\neq 0$となり，高周波数成分において像コントラストが回復する．すなわち $\sin\gamma(\boldsymbol{k})$ はハイパスフィルタ（高周波透過）として機能し，コントラストは低いが分解能は高くなる．ゼルニケ法の場合は，デフォーカスがあろうとなかろうと高いコントラストを示す．これは，$\cos\gamma(\boldsymbol{k})=\cos\pi\lambda\Delta z\boldsymbol{k}^2$ の関数型のためである．$|\boldsymbol{k}|$が小さいときには，いかなる Δz の場合でも $\cos\gamma(\boldsymbol{k})\cong 1$ であり，低周波成分（$|\boldsymbol{k}|\sim 0$）は常に本来の位相情報を回復する．ゼルニケ位相差法が高いコントラストを与える理由である．

完全無帯電位相板が製作できないため，位相差電子顕微鏡は，材料科学者を満足させる分解能(2 Å以下）を与えていない．したがって，当面は分解能要求がシビアでない生物材料，有機材料への応用に限定されると思われる（5.1.2項参照）．しかし通常法に比べ，原理的有利さは揺るがないので，将来は材料科学分野を含めた広い分野での応用が期待される．

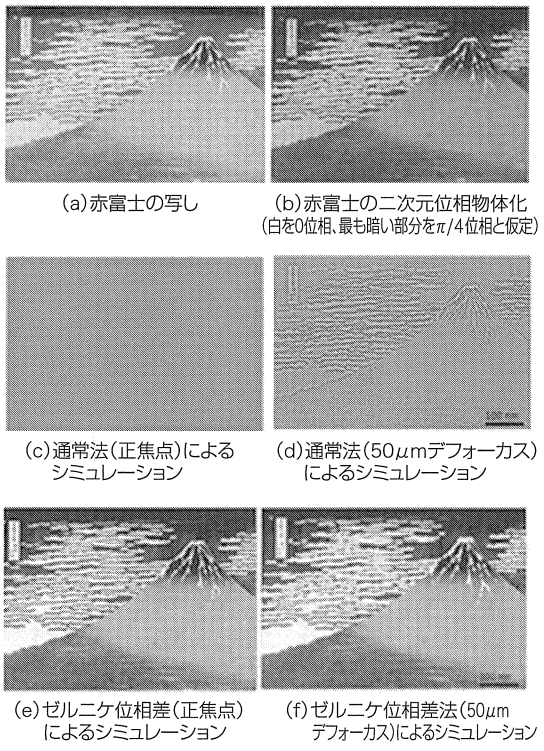


図2.1.50　二次元位相物体と見立てた赤富士の位相差法によるシミュレーション[3]

【文 献(2.1.4(9))】

1) Boerch H.: Über die Kontraste von Atomen in Elektronmikoroskop, Z. Naturforschg. 2 a, 615-633 (1947)
2) Danev R. and Nagayama K.: Transmission electron microscopy with Zernike phase plate, Ultramicroscopy 88, 243-252 (2001)
3) K. Nagayama: Development of phase plates for electron microscopes and their biological applications, Eur. Biophys. J. 37, 345-358 (2008)

（永山　國昭）

(10)　トモグラフィ電子顕微鏡

新材料の開発や新しい特性の発現メカニズム解明のためには，その材料の構造因子を解析し，材料の特性と結びつけ理解することが非常に重要である．近年のナノテクノロジーの発展に伴い，内部構造の超微細化が進行し，さまざまな構造因子を解析するための有効な手段のひとつとしての顕微鏡，特にナノメートル(nm)スケールの構造を

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 164

観察することができる「透過電子顕微鏡（TEM）」がますます重要になってきている．TEMを用いることにより，物質の組織や組成，構造に応じたコントラストが含まれた「二次元透過像」や，結晶構造や結晶方位などの情報が含まれる「電子回折パターン」を得ることができ，これらの情報を組み合わせることにより，試料内部のさまざまな情報をサブナノスケールの空間分解能で得ることが可能となる．しかし，現実には，TEMで得られた二次元透過像や電子回折パターンから内部構造の真の三次元形態を正確に把握することは，一般に困難である．

例えば，**図2.1.51**(a)に示すのは高分子が自発的に構造形成を行って生じたナノ構造のTEM像である．図中の白黒で表現される二つの異なる高分子が作る領域（ドメインあるいは相）は規則的な構造を予想させるが，この二次元透過像から構造の三次元形態を想像することは難しい．これがナノスケールの空間分解能で内部の複雑な立体的情報を観察・解析する手法が望まれてきた理由であろう．そこで開発されたのがTEMとコンピュータトモグラフィ法（CT）を組み合わせた「トモグラフィ電子顕微鏡法（electron tomography, ET）*1」である．

トモグラフィ（tomography，CT*2）の理論的考察と数学的解析は1917年にRadonにより提案され[1]，これに基づいてX線によるトモグラフィ観察法がCormackとHounsfielfにより開発された[2]（1979年ノーベル生理学・医学賞）．TEMへのCTの先駆的応用は，1966年のDeRosierとKlugによるT4ファージ鞭毛の螺旋構造の発表に端を発している[3]．その後，計算機の処理能力や記憶媒体容量の飛躍的増大に伴い，21世紀に入ってETは急速に一般化した．ETでは，試料を高角度（最大傾斜角度：60°～80°）に傾斜させながら連続的にTEM像や走査TEM像（STEM像）を撮影し，一連の連続傾斜像からCTにより試料の三次元情報を再構築することになる．ETの理論的背景や実験法の詳細についてはFrankによる成書[4]や解説記事[5]があるので，興味のある読者は参照されたい．先ほどの図2.1.51(a)の高分子ナノ構造をETで観察した結果を図(b)に示す．やはり，その構造情報の豊富さは圧倒的と言える．

さて，ナノメートルスケールの立体像観察を可能とする点でETは画期的と言えるが，試料の傾斜角度が制限されることが，この手法の誕生以来，最大の懸案事項であった．これは試料の形態によるところが大きい．つまり，TEM観察に用いられる薄膜状切片では，電子線が透過する厚みは傾斜に伴って増大するため（未傾斜時の厚みをt_0とすると，傾斜角度θの時の実効的な厚みは，$t_0/\cos\theta$となる），高傾斜状態での構造の観察が難しくなることが原因である．この制限のため，再構成断面像において（電子線の光軸方向に）歪みが生じることが知られていた[6]．CTの原理に従えば，試料は±90°まで傾斜させる必要があることは，言うまでもない．

川瀬らは，試料をロッド状の形状としTEM用の試料ホルダの先端形状に工夫を加えることで，ETにおいて初めて完全なトモグラフィ観察を行った[7]（**図2.1.52**）．その結果，再構成断面像における歪みは解消され，分解能に優れ（約0.5 nm），定量的な三次元像を得ることができた．常に±90°傾斜実験を行うことは現実的には困難であるが，川瀬らの実験結果によると，試料の最大傾斜角度を75°程度とすれば，三次元画像から定量解析を行う場合の物理量の誤差を5％程度以内に収めることが可能であることが分かった．ETで定量解析を行う場合の一つの指標と言える．

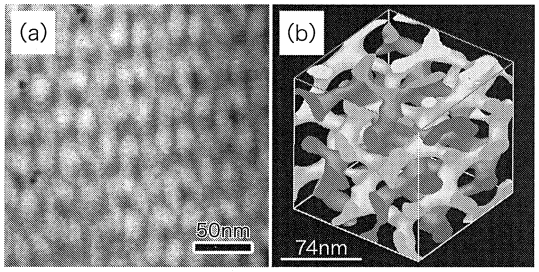


図2.1.51　自己秩序化の過程で作り出された高分子のナノ構造の（a）TEM写真と（b）ETによる三次元画像．TEM像で白く写っている部分はポリスチレンから成る“ドメイン”であり，黒い部分はOsO_4により染色されたポリイソプレン“ドメイン”である．三次元像ではポリスチレン相のみを表示してある．ポリスチレン相は独立した（互いに交差しない）二つのネットワーク構造を形成し，ネットワークは3分岐を基本とすることが分かった

（注）*1　「電子線トモグラフィ法」と呼ばれることもある．
*2　tomographyの語源はギリシャ語でsliceを意味する“tomos”とimageを意味する“graph”である．

【文　献（2.1.4(10)）】
1）Radon J. K. A.: Math.-Phys., 69, 262-277（1917）

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 165

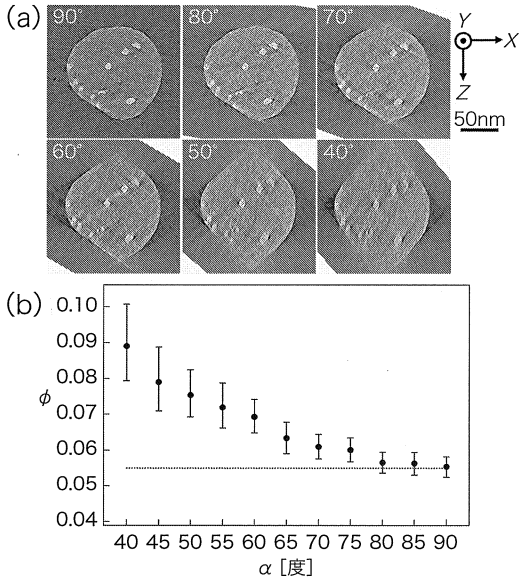


図 2.1.52　Zrナノ粒子/高分子ナノコンポジット材料のロッド状試料を用いた三次元観察結果[7]．(a) 最大傾斜角度（α）を変化させた場合のロッドの断面像変化．α が小さくなると電子線の光軸方向（Z 方向）への顕著な像のひずみが観察される．(b) 三次元像から計算した α に対する Zr ナノ粒子の（高分子中の）体積分率の変化．α が 80° 以上であれば，計測値は真値とほぼ一致することが分かった

2) Hounsfield, G. N.: British J. Radiology 46, 1016-1022 (1972)
3) Klug, D., DeRosier J.: Nature 212, 29-32 (1966)
4) Frank, J.: *electron tomography* (2 nd ed.), Springer, New York (2006)
5) 金子賢治，馬場則男，陣内浩司：顕微鏡 45(1)，37-41 (2009)：ibid 45(2)，109-113 (2009)
6) Midgley, P. A. and Weyland, M.: Ultramicroscopy 96, 413-431 (2003)
7) Kawase, N., Kato, M., Nishioka, H., Jinnai,: H. Ultramicroscopy 107, 8-15 (2007)

（陣内　浩司）

(11)　カソードルミネセンス電子顕微鏡

走査電子顕微鏡（SEM）や走査透過電子顕微鏡（STEM）の中で，nm オーダーに絞られた電子ビームを用いて試料を励起し，試料から放射される光を検出して発光スペクトルおよび発光分布を調べる方法がカソードルミネセンス（CL）法である．この SEM-CL 法では，加速電圧 1～40 kV で加速された電子ビームを用い，バルク試料を観察の対象とするため，CL 像の空間分解能は通常 1 μm 程度となる．STEM-CL 法では，薄膜試料を用いることにより，結晶内部の構造が STEM により観察でき，CL 像と直接対応させることが出来る．また，0.1 μm 程度の高い空間分解能が得られるという特徴がある．入射電子ビームは結晶内での散乱により入射方向の周りに広がっていき，構成原子と衝突して 2 次電子を生成する．数十 eV のエネルギーをもつ 2 次電子は，固体内電子を高いエネルギー状態に励起し，半導体では電子とホールを対生成する（生成領域）．半導体では，生成されたキャリアはさらに周囲に拡散し（拡散領域），その一部が発光性再結合により光を放出する．したがって，CL の空間分解能は電子ビーム径，生成領域の広がり，および拡散距離により決まる．

SEM-CL 法でバルク試料を用いた場合の生成領域の広がりは，入射電子がエネルギーを失うまでに侵入する距離を表す電子飛程を用いて表すことができる．

この飛程は経験的に，

$$R=\left(\frac{2.76\times10^{-2}A}{\rho Z^{0.889}}\right)E^{1.67}\ [\mu\mathrm{m}] \qquad (2.1.8)$$

と表せる[1]．ここで，ρ は物質の密度[g/cm^3]，E は入射電子のエネルギー[keV]，A は原子量[g/mol]，Z は原子番号である．20 kV における Si および GaAs，ダイヤモンドの試料中での飛程は，それぞれ約 5 μm，3 μm，3 μm である．飛程は加速電圧に依存するため，加速電圧により電子-正孔対が生成される深さを変えることができる．

STEM-CL 法では，薄膜試料を用いることにより，キャリアの生成領域を小さくできる．厚さ t [μm]の薄膜結晶内での電子の弾性散乱を考えると，薄膜下面でのビーム広がりは，

$$b=6.25\left(\frac{Z}{E}\right)\left(\frac{\rho}{A}\right)^{1/2}t^{3/2}\ [\mu\mathrm{m}] \qquad (2.1.9)$$

で与えられる[2]．ここで，Z は原子番号，E[kV]，ρ[g/cm^3]，A は式 (2.1.8) と同じである．例えばシリコンの薄膜について膜厚 1 μm，加速電圧 100 kV では b=0.25 μm となる．実際にはビーム電流密度は中心に集中しているので，式 (2.1.9) は，CL 像の分解能としてはやや大きく見積もっている．式 (2.1.9) は，STEM-CL 法で高い空間分解能を得るには，高い加速電圧で出来るだけ薄い膜厚の薄膜試料を用いるのが有利であることを表している．ただし，多くの半導体では加速電圧 100 kV 以上で欠陥の生成により発光の減衰が起こるので，加速電圧は 100 kV 程度までが使用に

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 166

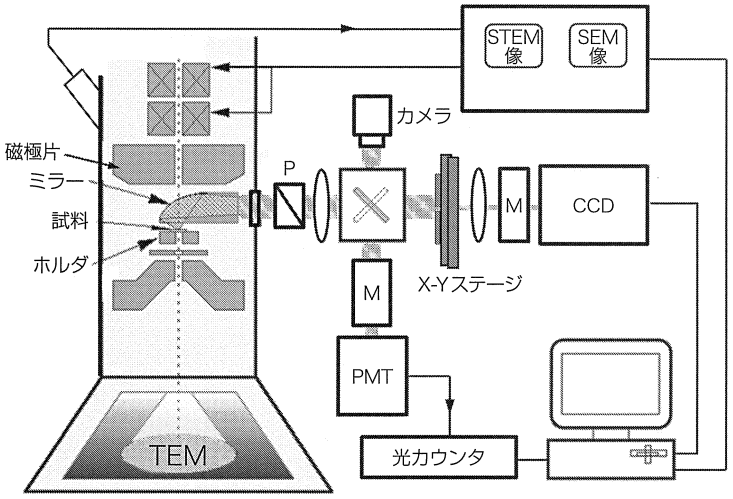


図 2.1.53　透過電子顕微鏡と組み合わせたカソードルミネセンス測定システム

適する範囲である．さらに半導体試料の場合，空間分解能に大きく影響するのはキャリアの拡散距離である．拡散距離は，絶縁体では無視できるが，半導体ではGaNのような100 nm程度のものから，GaAsのような数μmのものまで幅広くある．また，同じ物質でも不純物濃度や温度によって拡散距離が大きく変わるので注意が必要である．また，薄膜試料では表面再結合により，キャリア拡散距離はバルクの値より短くなる．

図2.1.53は，STEM-CL法の光検出システムの模式図である．試料から出た光は，楕円面や放物面をもつミラーによって集光されSTEMの外に導かれ，分光器を経て光電子増倍管（PMT）で検出される．STEMに付属したビーム走査システムによりSEM像とSTEM像を観察でき，ビーム走査しながら検出した光信号を用いて像を作ることによりCL像が得られる．分光器で波長を選ぶことにより単色CL像が観察でき，さらに集光ミラーと分光器の間に偏光素子を置くことによって，偏光CL像が観察できる．角度分解測定用に放物面ミラーを用い，偏光素子とCCD検出器との間に円孔をもつマスクを置き，XYステージで光軸に垂直な面内を動くようにしている．マスク位置により，特定の角度方向に放射された光を検出し，スペクトルや偏光特性を測定することができる．半導体の場合，室温ではフォノンによる非発光性再結合が発光強度を大きく減少させるため，CL実験においては，一般に試料を冷却して測定する．

このCL法は，半導体の基礎パラメータ（バンドギャップ，キャリア濃度，キャリア寿命，キャリア拡散距離）の測定に利用され，格子欠陥，組成（不純物濃度）分布，格子歪分布の評価に応用される[3]．半導体量子井戸からの発光エネルギーが井戸層の膜厚に敏感に依存することから，量子井戸界面の評価にも利用され，半導体の量子ドッ

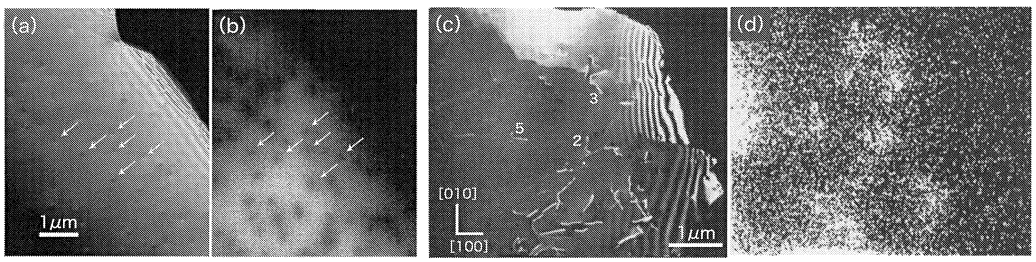


図 2.1.54　(a) GaN成長膜中の貫通転位のTEM像と (b) その単色CL像．(c) ダイヤモンド中の転位のTEM像と (d) その単色CL像

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 167

トや量子細線の研究にも応用されている[4]．

図2.1.54にCL法の応用例を示す．図(a)は，GaN成長膜中の貫通転位のTEM像であり，図(b)は室温で波長365 nmの自由励起子発光を用いて測定した単色CL像である[5]．転位の欠陥準位はバンドギャップ内にあり，一般に非発光性再結合中心として働く．生成領域に生成されたキャリアの一部がその過程に取られるため，CLの発光強度は弱くなり，転位のCL像は暗いコントラストを示す．一方，Ⅱb型ダイヤモンドの転位は，図(c)TEM像と図(d)波長425 nmの単色CL像に示すように，明るいコントラストを示す．これは転位自身の電子状態に起因する発光ではなく，転位が周囲に作る応力場に引き寄せられた不純物原子からの発光と考えられる[6]．

【文 献（2.1.4(11)）】

1) K. Kanaya and S. Okayama: J. Phys. D 5, 43 (1972)
2) J. I. Goldstein: *"Introduction to Analytical Electron Microscopy"*, J. J. Hren et al. ed.: p. 83, Plenum Press (1979)
3) B. G. Yacobi and D. B. Holt: J. Appl. Phys. 59, R1 (1986)
4) N. Yamamoto: *"Handbook of Nanophysics; Nanoelectronics and Nanophotonics"*, Ch. 21, p 1-25, Taylor&Francis Publisher (CRC Press), (2010)
5) N. Ino and N. Yamamoto: Appl. Phys. Lett. 93, 232103 (2008)
6) N. Yamamoto, J. C. H. Spence and D. Fathy: Phil. Mag. A 49, 609-629 (1984)

（山本　直紀）

2.2 表面解析・表面顕微鏡

2.2.1 低速電子顕微鏡(LEEM)

(1) LEEMの機能，特徴

何らかの外部刺激によって，試料表面から放出される電子を用いて像を得る顕微鏡は放出電子顕微鏡（emission microscope）と呼ばれ，古くから研究に用いられてきた．例えば，試料に光を照射して放出される光電子を結像する光電子顕微鏡（PEEM：photo electron emission microscope），2次電子を結像する2次電子放出顕微鏡（SEEM：secondary electron emission microscope），試料を加熱して放出される熱電子を結像する熱電子放出顕微鏡（TEEM：thermionic electron emission microscope）などがあり，これらは1930年代に開発が始まっている[1)~4)]．この種の顕微鏡においては，試料が電子レンズの一部を構成するカソードレンズが用いられており，カソードレンズ顕微鏡（cathode lens microscope）と呼ばれることもある．低速電子顕微鏡（LEEM：low energy electron microscope）[5)~10)]では，試料表面で回折した低エネルギーの電子を結像する．

図2.2.1に，LEEMの概念図を示す．試料と対物レンズの間には高電圧を印加し，10 kV/mm程度の高電界を発生させる．これがカソードレンズである．対物レンズの後焦点面には，低速電子回折（LEED：low energy electron diffraction）パ

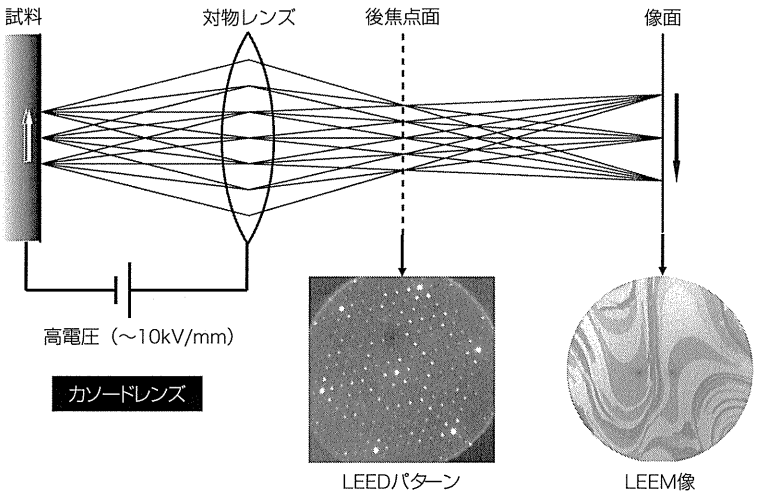


図2.2.1
LEEMの概念図

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 168

ターンが形成される．そして，任意の回折スポットを用いてLEEM像を結像させる．カソードレンズの倍率はさほど高くないので，実際の顕微鏡では，結像電子光学系を追加して拡大投影を行う．このとき，後焦点面を拡大投影すればLEEDパターンが，像面を拡大投影すればLEEM像が，それぞれ得られる．LEEMには，以下のような特徴がある．

① 低エネルギーの電子を用いるため，表面に敏感である．
② 投影型の顕微鏡なので像取得時間が短く，実時間観察が可能である．
③ LEEM像には歪がない（縦横比が1：1）．
④ 多機能である．例えば，フォトンを入射させるとPEEMになる．スピン偏極電子ビームや偏光した放射光ならびにレーザビームを入射させると磁区観察を行うことができる．最近はピコ秒オーダの高速PEEM像を得ることも可能になってきた．

図2.2.2に，LEEMの電子光学系の一例を示す．図の右上にある電子源から放出された電子は15～20 keV程度に加速され，照射電子光学系を通って，中央にあるビームセパレータに達する．LEEMでは，照射電子光学系からの入射電子を試料に導き，試料で散乱された電子を結像電子光学系に導くため，両者を分離する光学系が必要とされる．この役割を担うのがビームセパレータである．ここでは，電子ビームを60°偏向するものを描いているが，90°偏向するタイプなど，いくつかの種類がある．ビームセパレータから出た電子ビームは，対物レンズを通って平行ビームとして試料に垂直に入射する．このとき，入射電子は対物レンズと試料の間で急激に減速される．試料で弾性散乱された電子は，対物レンズとの間の加速電場により加速され，対物レンズ，ビームセパレータを通って結像電子光学系へと導かれる．結像電子光学系の途中には，対物レンズの後焦点面に形成された回折パターンが投影されるところがある．ここに絞り（コントラストアパーチャと呼ばれる）を挿入して，結像に用いる回折スポットのみを透過させる．そして，拡大投影された像がマイクロチャンネルプレート（MCP）で増幅され，蛍光スクリーン上に映し出される．このとき，(00) スポットを拡大すれば明視野像が，また回折スポットを拡大すれば暗視野像が，それぞれ得られる．

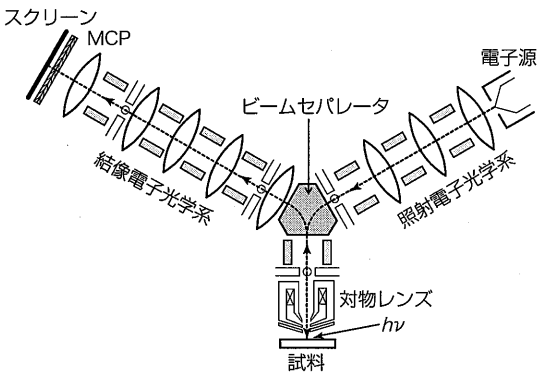


図2.2.2　LEEMの電子光学系の例

このようにして得られるのがLEEM像である．この時の入射エネルギーは数～数十eVであるが，エネルギーが0 eVに近づくと，電子は試料の内部には侵入せず，表面直上で鏡面的に反射されるようになる．反射されたこの電子を結像すると，ミラー像が得られる．ミラー像は表面の凹凸等によって生じる電界分布を反映したものとなる．

なお，PEEMでは，試料に矢印で示したように光を照射する．光源として，放射光のような高輝度X線を用いると，内殻励起によって放出される光電子を結像することができる（XPEEMと呼ばれる）．このとき，結像電子光学系の途中にエネルギーフィルタを挿入して，光電子のエネルギー分析をすれば，化学状態を反映した像が得られる．このような分光型のLEEM/PEEM装置はSPELEEM（spectroscopic photo emission and low energy electron microscope）と呼ばれる[11]．

照射電子光学系に絞りを入れて，試料表面上で電子ビームを照射する領域を制限する，あるいは像面上で制限視野絞りを入れると，局所領域からのLEEDパターンを観察することができる．現在，試料表面上の0.05 $\mu m\phi$ 程度の領域からのLEEDパターンを得ることができる．LEEMで欠陥等が含まれていない均一な領域を選んでI-V曲線の測定を行えば，より信頼性の高い構造決定を行うことができる[12]．また，エネルギーを変えながらLEEM像を取得し，結像に用いた回折スポットのI-V曲線をLEEM像中の任意の場所から得ることもできる[13]．

LEEDでは，局所構造のみならず，表面上に形成される三次元的な島のファセット構造の解析も行うことができる[14]．そこでは，LEEMの電子

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 169

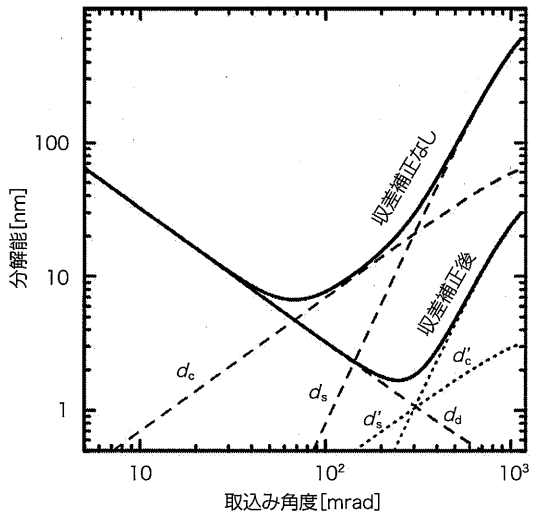


図 2.2.3　LEEM の分解能の計算例

光学系を用いて観察される LEED パターンの特徴をうまく利用している．

LEEM の電子光学系を用いて観察される LEED パターンでは，入射電子と垂直な面で回折されたスポットは，入射エネルギーを変えてもその位置が移動しない．一方，入射電子ビームに対して傾斜した面で回折された場合には，入射エネルギーとともに，回折スポットの位置が移動する．これを解析すると，ファセットの傾斜角を求めることができる．

LEEM の分解能は，コントラストアパーチャによる回折，および対物レンズの色収差，球面収差によって決まる．LEEM では，低エネルギーの電子を用いるために，色収差による影響が比較的大きい．これら三つの寄与を，取込み角度の関数として計算した例を，図 2.2.3 に示す．ここで，d_d は回折収差，d_c および d_s はそれぞれ色収差，球面収差による寄与である．図からわかるように，角度が小さくなると，回折収差によって分解能が劣化する．一方，角度が大きい場合には，色収差や球面収差によって分解能が制限される．したがって，これらのバランスにより，ある角度で最も高い分解能が得られる．現在，LaB_6 電子源を使用した場合には，公称では約 7 nm，電界放出型の電子源を使用した場合には約 5 nm の分解能が得られていると報告されている．また，対物レンズの種類によっても得られる分解能が異なっており，磁場型の対物レンズで高い分解能が得られることが知られている[15]．

近年，収差補正技術の進展により，より高い分解能が得られるようになってきた．LEEM/PEEM では，電子鏡による収差補正[16)~19)]が一般的であるが，飛行時間を利用した収差補正[20)]や，焦点位置変調による収差補正[21)]も試みられてきた．電子鏡による収差補正では，Au(111)のステップコントラストから 2.6 nm[22)]，グラフェン表面で観察される層数の違いによるコントラストから約 2 nm[23)] の分解能が得られている．

図 2.2.3 には，色収差および球面収差が 1/20 になるように収差補正を行ったと仮定した場合の計算曲線も描かれている．図からわかるように，収差補正を行うと，分解能の向上とともに，コントラストアパーチャによる取込み角度を大きくすることができる．LEEM では，角度広がりが小さい回折ビームを結像しているため，取込み角度を大きくする必要性はあまりない．しかし，信号強度が小さい X 線励起の PEEM では，収差補正を行って分解能を良くするとともに，取込み角度を大きくして信号強度を稼ぐという大きなメリットがある．

(2)　LEEM 像のコントラスト

LEEM では，いくつかの要因によりコントラストが生じる．図 2.2.4 に，LEEM のコントラ

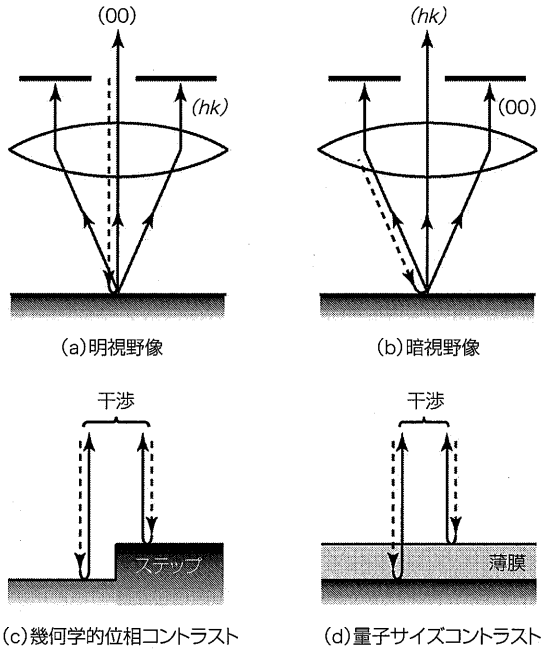


図 2.2.4　LEEM 像のコントラスト形成メカニズム

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 170

ストが得られるメカニズムを示す．図(a)，(b)は回折コントラストを得る方法を示している．

図(a)は，試料表面で鏡面反射された回折ビーム（(00)スポット）をコントラストアパーチャで取り込んで結像するものであり，明視野像と呼ばれる．この場合には，表面構造の違いや物質の違いなどにより回折強度が異なることに起因して，コントラストが生じる．回折強度は入射エネルギーによって変化するため，LEEM像のコントラストも入射エネルギーによって変化する．

図(b)では，入射電子を試料表面に対して傾斜させ，表面垂直方向に回折する(00)ビーム以外の回折ビーム（(*hk*)スポット）を結像する．これは暗視野像と呼ばれる．例えば，試料表面に垂直な軸の周りに回転したドメインが共存した試料の場合，明視野像では，異なるドメインを区別することができない．一方，ある特定のドメインからの回折スポットを結像する暗視野像では，異なるドメインを区別して観察することができる．表面構造が異なる領域が共存した試料においても，同様のコントラストが得られる．暗視野像では，結像に用いる回折スポットを生じるドメインが明るく観察され，他のドメインは回折条件を満足しないため暗く観察される．このため，入射エネルギーを変化させても，得られる明暗のコントラストは変化しない．

図(c)，(d)は，電子波の干渉によりコントラストが生じるようすを示している．これらは，干渉コントラストと呼ばれる．

図(c)は，ステップによりコントラストが得られるようすを示しており，幾何学的位相コントラストと呼ばれている．上側テラスと下側テラスで反射された電子波が干渉するとき，両者にはステップの高さに依存した位相シフトが生じる．ステップの高さをa_0，電子波の波数をkとすると，位相シフトϕは，$\phi=2ka_0$となる．この位相シフトは，電子波の波数，すなわち電子のエネルギーによって変化するため，ステップコントラストは，入射エネルギーによって変化する．ChungとAltmanは，上下のテラスを半無限に広がったアパーチャとみなし，それぞれのアパーチャからのフレネル回折波の干渉としてステップコントラストを定性的に説明した[24]．

図2.2.5は，彼らによって計算されたステップコントラストである[24]．ステップが横軸の0の位置にあり，横軸の負の領域が上側，正の領域が下側のテラスとなっている．また，横軸はa_0を単位として表されている．これを見ると，ステップ位置からかなり離れたところまで，コントラストが広がっていることがわかる．このことが，原子オーダーの分解能を持たないLEEMで単原子ステップが観察できる理由である．さらに，位相シフト量によってコントラストが変化するようすも示されている．$\phi=(2n+1)\pi$（nは整数）では，ちょうどステップのところで弱めあいが起こり，ステップで極小値を持つ対称的なコントラストとなる．一方，$\phi=2n\pi$では，コントラストが消滅する．そして，その間では，位相シフトに依存して非対称なコントラストを与えることが示されている．実験でもこうしたコントラストの変化が観察されており，これによってテラスの上下を見分けることができる．最近では，フーリエ光学[25]やコントラスト伝達関数[26]を用いて，収差や電源の安定度などを考慮したステップコントラスト

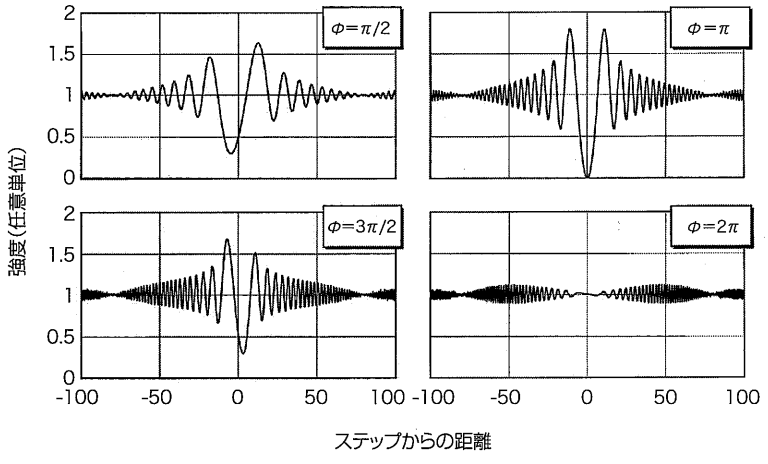


図2.2.5　ステップコントラストの計算結果．文献24)より転載

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 171

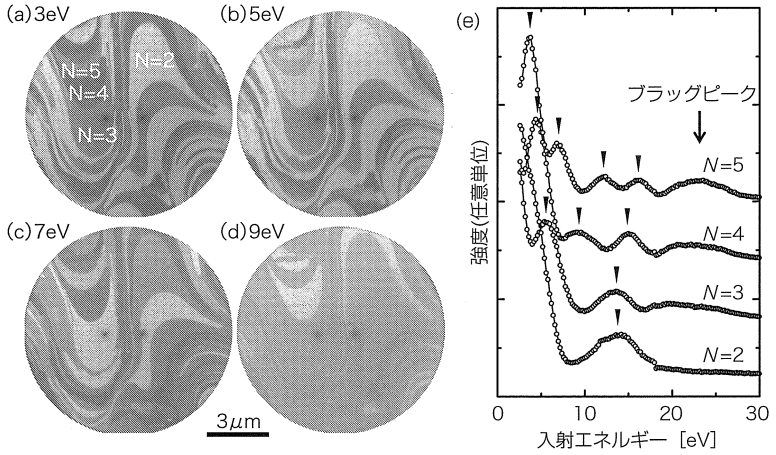


図 2.2.6　Cu/W(110)で観察された量子サイズコントラスト．入射エネルギーは，(a) 3 eV，(b) 5 eV，(c) 7 eV，(d) 9 eV．(e)は各領域での強度のエネルギー依存性である

の計算も行われている．

図 2.2.4(d)は，表面上の薄膜における量子サイズ効果に起因するコントラスト（量子サイズコントラスト[27]）が生じるようすを示している．薄膜の表面で反射された電子波と基板との界面で反射された電子波では，$\phi=2k't$ の位相シフトが生じる．ここで，t は薄膜の厚さ，k' は薄膜中での電子波の波数である．したがって，LEEM 像のコントラストは，電子のエネルギーや膜厚によって変化する．

図 2.2.6(a)～(d)は，Cu/W(110)で観察された量子サイズコントラストを示している．電子のエネルギーが変化することにより，コントラストが変化しているようすが明瞭に観察できる．図(e)は，LEEM 像中に示した各層からの強度の入射エネルギー依存を測定した結果である．ここで，N は表面上に形成された Cu 膜の層数を示している．図からわかるように，N 層の薄膜では，ブラッグピークまでに（$N-1$）個の干渉ピークを持つ．したがって，量子サイズコントラストから，膜厚を容易に知ることができる．

量子サイズコントラストは，電子波の干渉により生じ，入射エネルギーを変化させると，反射率が周期的に変化するものである．これとは別に，量子閉込め効果によって薄膜中の電子状態が量子化されることによっても，反射率の周期的な変化が起こる．この現象は，SiC(0001)上のグラフェンで初めて観測され，グラフェンの層数によって周期が変化することが示されている[28]．これは，グラフェンの伝導帯中に量子準位が形成され，入射電子のエネルギーが量子準位と共鳴したときに，電子がグラフェン膜を透過することによって，反射率が低下するものとして理解されている．これを利用して，グラフェンの層数の決定が行われている．

(3)　スピン偏極 LEEM

入射電子として，スピン偏極電子を用いると，磁性体表面の磁区構造を観察することができる．これをスピン偏極 LEEM（SPLEEM：spin polarized LEEM）と呼ぶ．SPLEEM では，スピンに依存した交換相互作用によってコントラストが生じる．スピン偏極電子の反射強度 I は，$I=I_0+I_{ex}$ と表すことができる．ここで，I_0 はスピンに依存しない反射強度であり，LEEM のコントラストを与える回折や干渉の結果，生じるものである．また，I_{ex} は交換相互作用によるスピンに依存した反射強度である．いま，入射スピン偏極電子のスピンの向きを反転させると，I_{ex} の符号は反転するが，I_0 はスピンに依存しないので変化しない．入射スピン偏極電子のスピン偏極ベクトルを $\boldsymbol{P}$ とし，$\pm\boldsymbol{P}$ で観測される反射強度を $I^{\pm}=I_0+I_{ex}^{\pm}$ とすると，交換非対称度（exchange asymmetry）A_{ex} は，以下の式で与えられる．

$$A_{ex}=\frac{I^+-I^-}{P(I^++I^-)}=\frac{I_{ex}^+-I_{ex}^-}{P(I^++I^-)}=\frac{I_{ex}^+}{PI_0}$$

ここで，P はスピン偏極ベクトルの大きさを表し，通常はスピン偏極度と呼ばれる．図 2.2.7(a)，(b)は，スピン偏極ベクトルを反転して得た I^+，I^- の画像である．I_0 に相当するステップコントラストともに，I_{ex} による弱い濃淡のコントラス

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 172

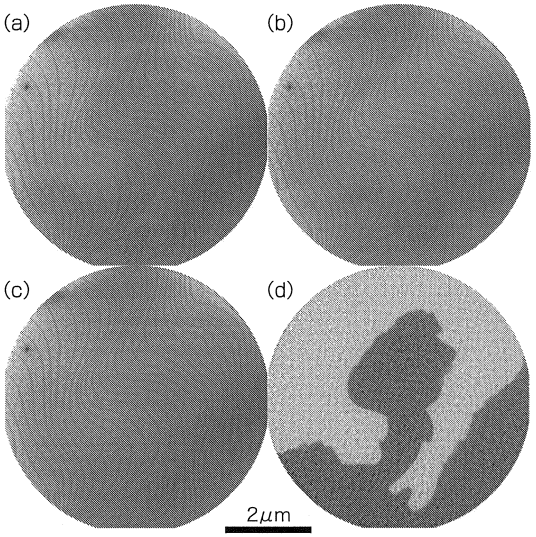


図2.2.7　SPEEM像の取得方法．(a)，(b)はスピン偏極方向を反転させたときの元画像．(c)はLEEM像，(d)はSPLEEM像（磁区像）

トが観察できる．スピンの向きを反転すると，コントラストが反転していることが分かる．この2枚の画像の和を取ると，I_{ex}が相殺し，I_0，つまりスピンに依存しない普通のLEEM像が図(c)のように得られる．LEEM像には，ステップコントラストのみが観察され，磁化情報は含まれていない．

一方，A_{ex}を画像化すると図(d)のようになり，これがSPLEEM像である．SPLEEM像では，ステップコントラストのような構造情報が見られなくなり，白黒のコントラストのみが見られる．これは，磁化の方向がお互いに反対の磁区であることを示している．もちろん，A_{ex}のみを抽出しているため，図(a)や(b)では非常に弱い濃淡であった磁化情報が，明瞭に観察できる．

このように，SPLEEMでは，SPLEEM像とLEEM像を常に同時に取得することができるため，磁化と構造の関係を知ることができる．SPLEEM像はA_{ex}を画像化したものであり，試料の磁化ベクトル$\boldsymbol{M}$の$\boldsymbol{P}$方向成分が観察される．したがって，$A_{ex} \propto \boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{M}$の関係が成立する．このため，$\boldsymbol{P}$と$\boldsymbol{M}$が平行（または反平行）のとき最も強い磁気コントラストが得られ，$\boldsymbol{P}$と$\boldsymbol{M}$が直交するときコントラストが消滅する．

一般に，スピン偏極電子はGaAsフォトカソードに円偏光レーザを照射することによって生成される．このときGaAs表面にはCsとOを吸着させることにより，負の電子親和力(NEA：negative electron affinity）を実現させており，伝導帯に励起されたスピン偏極電子を真空中に取り出すための障壁を小さくしている．

GaAsでは，価電子帯の重い正孔準位と軽い正孔準位が縮退している．このため，円偏光レーザで伝導帯に電子を励起したとき，スピン偏極度は原理的に最大50%に制限され，実際には20～25%のスピン偏極度しか得られない．また，フォトカソードの前面には，放出されたスピン偏極電子を移送するための電子光学系が置かれているため，フォトカソード上で小さなレーザスポットを得ることが困難であった．このため，電子源の輝度が低く，LEEMの利点である実時間観察はほとんど不可能であった．

最近では，歪超格子フォトカソードと，裏面からのレーザ照射により，高輝度・高偏極度のスピン偏極電子源が開発されている[29)～32)]．このスピン偏極電子源の詳細については，1.1.2(5)項を参照されたい．

図2.2.8に，高輝度・高偏極度のスピン偏極電子源を備えたSPLEEMによって観察されたCo/W(110)の面内磁区像を示す[33)]．視野径は6μm

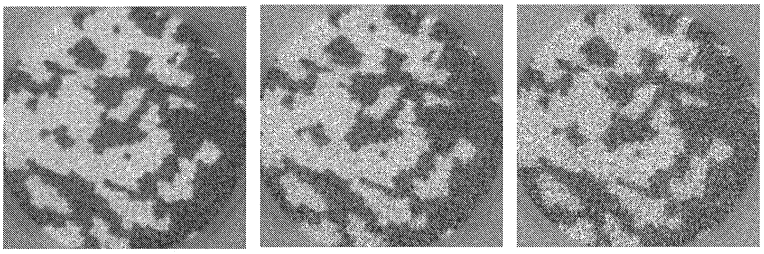


図2.2.8　Co/W(110)のSPLEEM像

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ× 2014.02.27 08.54.57 Page 173

である．像取得時間は，(a)100 ms，(b)40 ms，(c)20 msである．なお，SPLEEM像は，入射電子のスピンの向きが反対の2枚の像（I^+とI^-）から得られるので，I^+とI^-は像取得時間の半分の時間で得ていることに注意されたい．像取得時間が短くなると，SPLEEM像のS/N比が劣化しているが，磁区は明瞭に観察されている．

このように，従来困難であった実時間でのSPLEEM像の取得が可能となっており，磁性薄膜形成過程における動的な過程が観察できるようになった．この新開発のSPLEEMを用いて，スピントロニクスにとって重要な薄膜磁性材料の研究が行われている[31),32)]．

SPLEEMで磁区像を観察するときには，スピンの向きが試料の磁化方向と一致したときにコントラストが最も強くなる．このため，入射電子のスピンの方向を制御するためのデバイスが必要とされる．フォトカソードから放出された電子は，電子の軌道と平行な方向にスピン偏極している．一般的には，磁場と電場を重畳した90°偏向器により，電子軌道からのスピン回転を行い（スピンマニピュレータ），さらに磁場レンズにより軌道周りのスピン回転を行っている（スピンローテータ）[34)]．また，ウィーンフィルタをスピンマニピュレータとして使用することもでき，この場合には，電子ビームを偏向しない直線型の電子光学系とすることが可能である．

SPLEEMで観察されるコントラストは，交換非対称度A_{ex}によるものであるが，磁性薄膜試料ではA_{ex}が入射エネルギーに対して振動することがある．これはスピンに依存した量子サイズ効果によるものである．LEEMで観察される量子サイズコントラストは，反射率が入射エネルギーに対して振動するものである．先に述べたように，薄膜の表面で反射した電子波と，基板との界面で反射した電子波の位相シフトは，薄膜中での電子波の波数に比例する．

強磁性体では，上向きスピンバンドと下向きスピンバンドでは，エネルギーにずれが生じている．つまり，同じエネルギーの状態でも，上向きスピン電子と下向きスピン電子では，波数が異なっている．

これにより，上向きスピン電子と下向きスピン電子では，反射率が極大（あるいは極小）となる入射エネルギーが異なる．交換非対称度A_{ex}は両者の差に比例するので，A_{ex}も入射エネルギーに対して振動することになる．これによりSPLEEM像では，膜厚の違いによる磁気コントラストの違いが観察される．さらに，この振動を解析することにより，スピン分解した非占有バンド構造を求めることもできる[35)]．

【文 献（2.2.1）】

1) E. Brüche: Z. Phys. 6, 448 (1933)
2) V. K. Zworykin: J. Franklin Inst. 215, 535 (1933)
3) E. Brüche and H. Johannson: Ann. Phys. 5, 145 (1932)
4) M. Knoll, F. G. Houtermans and W. Schulze: Z. Phys. 8, 340 (1932)
5) E. Bauer: Rep. Prog. Phys., 57, 895 (1994)
6) E. Bauer: *Electron Microscopy Principles and Fundamentals*, ed. S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt and G. van Tendeloo, p. 243, VCH (1997)
7) 越川孝範：表面科学 23，262 (2002)
8) 越川孝範：顕微鏡 41，189 (2006)
9) 越川孝範：応用物理 79，1108 (2010)
10) M. S. Altman: J. Phys.: Condens. Matter 22, 084017 (2010)
11) Th. Schmidt, S. Heun, J. Slezak, J. Diaz, K. C. Prince, G. Lilienkamp and E. Bauer: Surf. Rev. Lett. 5, 1287 (1998)
12) J. de la Figuera, J. M. Puerta, J. I. Cerda, F. El Gabaly and K. F. McCarty: Surf. Sci. 600, L105 (2006)
13) J. B. Hannon, J. Sun, K. Pohl and G. L. Kellogg: Phys. Rev. Lett. 96, 246103 (2006)
14) 安江常夫，越川孝範：表面科学，23，271 (2002)
15) J. Chmelik, L. Veneklasen and G. Marx: Optik 83, 155 (1989)
16) G. F. Rempfer: J. Appl. Phys. 67, 6027 (1990)
17) D. Preikszas and H. Rose: J. Electron Mocrosc. 1, 1 (1997)
18) R. Fink, M. R. Weiss, E. Umbach, D. Preikszas, H. Rose, R. Spehr, P. Hartel, W. Engel, R. Degenhardt, R. Wichtendahl, H. Kuhlenbeck, W. Erlebach, K. Ihmann, R. Schlögl, H.-J. Freund, A. M. Bradshaw, G. Lilienkamp, Th. Schmidt, E. Bauer and G. Benner: J. Electron Spec. Rel. Phenom. 84, 231 (1997)
19) R. M. Tromp, J. B. Hannon, A. W. Ellis, W. Wan, A. Berghaus and O. Schaff: Ultramicroscopy 110, 852 (2010)
20) G. Schönhense and H. Spiecker: J. Vac. Sci. Technol., B20, 2526 (2002)
21) T. Koshikawa, H. Shimizu, R. Amakawa, T. Ikuta, T. Yasue and E. Bauer: J. Phys.: Condens. Matter 17, S1371 (2005)
22) Th. Schmidt, H. Marchetto, P. L. Lévesque, U. Groh, F. Maier, D. Preikszas, P. Hartel, R. Spehr, G. Lilienkamp, W. Engel, R. Fink, E. Bauer, H. Rose, E. Umbach, H.-J. Freund: Ultramicroscopy 110, 1358 (2010)
23) R. M. Tromp, J. B. Hannon, W. Wan, A. Berghaus and O. Schaff: Ultramicroscopy 127, 25 (2013)
24) W. F. Chung and M. S. Altman: Ultramicroscopy 74, 237 (1998)
25) A. B. Pang, Th. Müller, M. S. Altman and E. Bauer: J. Phys.: Condens. Matter 21, 314006 (2009)
26) S. M. Schramm, A. B. Pang, M. S. Altman and R. M. Tromp:

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 174

Ultramicroscopy 115, 88 (2012)
27) M. S. Altman, W. F. Chung, Z. Q. He, H. C. Poon and S. Y. Tong: Appl. Surf. Sci. 169-170, 82 (2001)
28) H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi and H. Yamaguchi: Phys. Rev. B77, 075413 (2008)
29) X. G. Jin, N. Yamamoto, Y. Nakagawa, A. Mano, T. Kato, M. Tanioku, T. Ujihara, Y. Takeda, S. Okumi, M. Yamamoto, T. Nakanishi, T. Saka, H. Horinaka, T. Kato, T. Yasue and T. Koshikawa: Appl. Phys. Express 1, 045002 (2008)
30) N. Yamamoto, T. Nakanishi, A. Mano, Y. Nakagawa, S. Okumi, M. Yamamoto, T. Konomi, X. G. Jin, T. Ujihara, Y. Takeda, T. Ohshima, T. Saka, T. Kato, H. Horinaka, T. Yasue, T. Koshikawa and M. Kuwahara: J. Appl. Phys., 103, 064905 (2008)
31) 越川孝範，中西　彊，竹田美和：まぐね 6, 314 (2011)
32) 越川孝範，鈴木雅彦，安江常夫，E. Bauer，中西　彊，金秀光，竹田美和：顕微鏡 48, 9 (2013)
33) M. Suzuki, M. Hashimoto, T. Yasue, T. Koshikawa, Y. Nakagawa, T. Konomi, A. Mano, N. Yamamoto, M. Kuwahara, M. Yamamoto, S. Okumi, T. Nakanishi, X. G. Jin, T. Ujihara, Y. Takeda, T. Kohashi, T. Ohshima, T. Saka, T. Kato and H. Horinaka: Appl. Phys. Express 3, 026601 (2010)
34) T. Duden and E. Bauer: Rev. Sci. Instrum. 66, 2861 (1995)
35) R. Zdyb and E. Bauer: Phys. Rev. Lett. 88, 166403 (2002)

（安江　常夫，越川　孝範）

2.2.2　光電子顕微鏡（PEEM）

(1)　光電子顕微鏡の原理と概要

本項では光電子顕微鏡（PEEM：photoemission electron microscope）の原理について紹介し，その測定の概要について説明する．図2.2.9に，最も簡単なPEEMの模式図を示す．PEEMは，光によって励起された光電子，あるいはそれに伴って励起された2次電子の空間分布を観察する手法である．光は試料表面に斜めに入射され，励起された電子は静電レンズ（あるいは磁場レンズ）によって，マイクロチャンネルプレート（MCP：micro channel plate），蛍光スクリーン上に拡大結像される．

図において，1組の電子レンズは3枚の円筒型の電極からなり，それをいくつか組み合わせて，対物，投影レンズとしている．初段の対物レンズと試料間にかけられる高電圧は，数kV/mmの電位勾配を持つように設計されている．空間分解能は，数十～数百nmである．光源として，水銀ランプや重水素ランプを用いるのがもっとも簡便なセットアップである．光の中心エネルギーが4～5 eVの紫外線領域にあるので，試料表面における局所仕事関数の空間分布に関するイメージを得

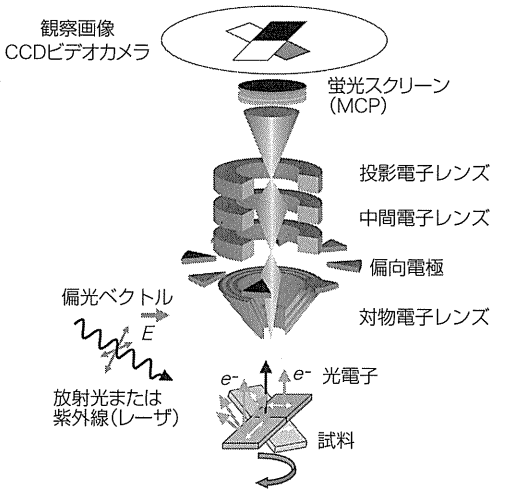


図2.2.9　PEEM測定の模式図．もっとも簡単な装置の場合，光によって励起された表面からの電子は，電子レンズによって拡大，結像されてスクリーン上で観察される．図は偏光した放射光によって反強磁性体の磁区観察を行う際の模式図であり，光に対する試料の回転により磁区コントラストが変化するようすを示している

ることができる．すなわち，電子の放出されやすさは，仕事関数の大きさに依存するという現象を利用している．通常，視野は数十～数百 μm であり，もし十分な光束密度があれば，比較的広い観察領域の現象が，ビデオレートで観測できる．白金上に吸着したCOの酸化が渦巻状に広がっていくようすが観測された例が有名である[1]．こうしたPEEMは，数社から市販されており，大型施設でなくとも簡単に研究への応用が可能なレベルにある．

光源として放射光（SR：synchrotron radiation）を利用する際には，光エネルギーの可変性など，放射光の特徴をフルに生かした研究が実施されている．最近の高輝度放射光施設では，非常に明るい高輝度光を微小領域に照射することができるため，そのメリットは大きい．通常，試料から放出される光電子収量は，吸収スペクトルに比例することが知られている．したがって，PEEM観測の際に，物質の構成元素の内殻吸収端付近に光のエネルギーを合わせることで，元素選択的なイメージを得ることができることが最大の特徴である．また，同一構成元素であっても，電子状態の違いによるイメージを得ることも可能である．放射光の偏光ベクトルは，励起の際，試料の持つ磁化方向と強く相互作用するので，磁区観察に用い

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 175

られている例も数多い．さらに，放射光は時間幅数十ピコ秒のパルス特性も備えているので，ポンプ＆プローブ観察により，微小領域の超高速動的観察を行う例も報告されている．磁区観察，時間分解観察などの詳細は，次の(2)，(3)項で解説する．

励起光としてレーザを用いることも最近盛んに行われており，その特徴を生かした研究が行われている．レーザとしては，パルス光源[2]，あるいはCW光源[3]が利用されている．パルスレーザを用いる際には，2光子過程，あるいは高調波を利用して紫外線領域の光とし，光電子イメージングを行うのが一般的である．さらに，SRに比べて非常に短いパルス幅であることを利用し，フェムト秒領域の超高速ポンプ＆プローブ観察も行われている．Meyer zu Heringdorf[2]らは，シリコンの表面上に銀のナノ粒子やナノワイヤを作成し，表面プラズモンの伝搬のようすを観察した．CWレーザの場合は，紫外領域の光が使われる．水銀ランプに比べ単色性がよく，輝度も高い．中川ら[3]は，仕事関数とレーザの光のエネルギーが非常に近い時に，励起される光電子の磁気光学効果が大きくなることを見い出し，磁性体の磁区観察を行っている．

CWレーザを用いたPEEM観察では，高輝度特性を利用した高空間分解能観察や，表面の実時間観察なども行われている．パルスレーザでは，フェムト秒領域の超高速現象が可能である一方，あまりにも短時間で電子が数多く励起されるために，その空間電荷効果により，分解能が悪化することが指摘されている．また，実際に光誘起現象が起こっているのか，表面での非線形効果によってできた高エネルギー光により，より多くの光電子が放出され，そのバックグラウンドに由来した現象なのかを判別することも必要になってくる．さらに，レーザはコヒーレンスが非常に高いため，試料表面のちょっとした凹凸で干渉パターンが観測される場合もあり，本質的な表面の像との区別を行う必要性も指摘されている．

図2.2.9に示したPEEMは非常に簡便な装置であり，放出された電子のエネルギーを分解することなく，像を得ている．一方，電子のエネルギーを分解し，結像する方式のPEEMも開発されている．大型放射光施設SPring-8に導入された装置では[4]，静電半球型の光電子エネルギー分析器を組み合わせたPEEM装置となっている．

この装置は，対物レンズとMCPの間にいくつかの移送レンズや投影レンズを備えており，その途中にエネルギー分析器が挿入されている．また，電子銃も備えており，前項で解説された低速電子顕微鏡（LEEM）を行うことも可能になっている．この装置は，図2.2.9の装置の機能に加え，局所領域の光電子スペクトル測定や光電子のエネルギーを選択したイメージ観察が行えることから，SPELEEM（spectroscopic photoemission and low energy electron microscope）とも呼ばれている．放射光を用いた吸収端付近のスペクトルを利用しなくとも元素選択的，あるいは電子状態を特定したイメージの取得が可能である．この光電子分析器は，イメージングを行う際の色収差補正の役割も果たしている．

PEEMに光電子のエネルギー分析機能を備えたものとしては，そのほか飛行時間分析法（TOF：time of flight）を組み合わせたものがある[5]．TOFの場合は，図2.2.9の投影レンズとMCPの間の空間を長くとることで，ドリフトチューブとしている．また，MCPの後段は蛍光スクリーンではなく，位置と時間を両方検出できるディレイライン検出器を用いることで，飛行時間測定によるエネルギー分析と空間イメージングの両立を果たしている．また，SRのパルスとの同期をとることで，以下で解説するようなポンプ＆プローブ時間分解光電子顕微鏡も実現している．

通常の電子顕微鏡同様，PEEMでも色収差ばかりでなく球面収差が空間分解能を制限していることが指摘されており，いくつかの放射光施設では，その補正のための反射型電極を備えた装置が開発されている[6),7]．最近はその補正を行う装置も市販されるようになってきた．放射光やパルスレーザでは，空間電荷効果が大きく，それによる空間分解能の悪化のため，10 nmを切るような性能は難しいが，CWレーザとこれらの補正電極を備えた装置では，数nmに達する高空間分解能に手が届くようになってきている．

(2)　光電子顕微鏡による磁区観察

PEEMの利用が広まってきた理由の一つは，多くの放射光施設に装置が備え付けられ，一般的なユーザー利用に解放されてきたことが大きい．特に，SR励起によるPEEM観察では，その偏光特性を利用した微小領域の磁気状態観察の分野で多くの成功を収めてきている．ここではその概要について説明する．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 176

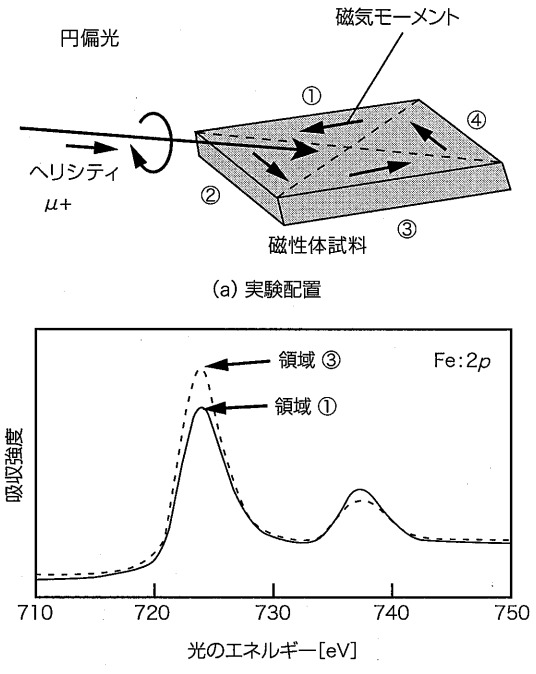


図 2.2.10　磁気二色性を用いて磁区観察を行う際の模式図．図は強磁性鉄の場合を例にとって示した

微小領域磁性の研究で最も重要なのは磁区観察である．磁区観察を行う際には，放射光のエネルギーを，測定したい元素の内殻吸収端付近に合わせ，円偏光，あるいは直線偏光で励起することで，磁気モーメントの状態に応じて吸収係数に差が生じる現象を利用する．磁気円(線)二色性(MCD：magnetic circular dichroism，あるいはMLD：magnetic linear dichroism）と呼ばれる現象であるが，**図 2.2.10** にそのようすを示す．図(a)に示したような実験配置で円偏光を入射すると，光の入射方向に対し，平行・反平行の磁化を持つ磁区(①と③)に対する吸収係数の差は最大になり，左右円偏光に対してそれぞれPEEM画像を取得し，その差分を取ると大きなコントラストがつくことになる．②と④の領域ではその中間のコントラストを示す．図(b)には，ヘリシティがプラスの円偏光で鉄試料を励起した時の吸収スペクトルの例を示すが，L_3(725 eV）とL_2(738 eV）では，磁化方向と光の入射方向に関する吸収強度が反転している．これを見てわかるように，円偏光の向きを変える以外に，二つの光エネルギー位置で画像を測定し，差分か，割り算を行う方法も磁区を強調するために有効である．

図2.2.10(a)と同様の実験配置で直線偏光を入射することを考えると，その際にはMLD現象を利用することで磁区観察ができる．直線偏光の電気ベクトルが図の表面に水平なs偏光の場合，①と③（あるいは②と④）は同じコントラストを与えるが，①③と②④の間ではコントラストに違いが出る．強磁性体よりもむしろ磁化ベクトルが隣り合う原子間で反平行にそろっている反強磁性体の磁区観察に有効である．また，MCDの場合もMLDの場合も，偏光ベクトルと磁化ベクトルとのなす角度に敏感であり，試料に対する光の入射方向を変えながらイメージングを行うことで，そのコントラストの変化を解析すれば，磁区ごとのスピン方向の決定が可能になる．

このように，放射光による磁気二色性とPEEMとを組み合わせると，元素選択的な磁区観察が可能となり，しかも反強磁性磁区の観察が可能となる．他の磁区観察手法にはない大きな特色である．

反強磁性体は，最近磁気記録素子の中でスピンバルブとして注目を浴びている交換バイアスを利用したデバイスのスピンのピン止め用の基板として使われている．実デバイスでは，MnIrなど，スピンが三角形の原子配置の中でお互いに打ち消すような方向を向く配置（3Qという）をしており，このような系に対してはMLDを用いた磁区観察を行うことはできない．しかし，典型的な反強磁性体であるNiOでは，一つの(111)面の内部でスピンが強磁性体的にそろい，その隣の(111)面のスピンとは反平行になっていることで，反強磁性秩序を発現している．

こうしたコリニアなスピン配置を持つ系に対しては，MLDを利用した磁区観察が有効である．NiOの反強磁性磁区に関しては，1960年代から多くの研究がなされてきた．隣り合う(111)面同士の反強磁性相互作用のため，結晶がひずむ．そのために双晶ができ，T-domain（Twin-domain）が存在するほか，一つのT-domainの中に存在する3種類の<112>方向を磁化容易軸とするS-domain（Spin-domain）の存在も知られている．<111>方向は4種類あるために，T-domainも4種類存在し，S-domainは4×3=12種類存在することになる．こうした磁区の観察は，これまで数mm，あるいは数十～数百μmの分解能で観察されていただけで，スピン方向まで含めた観察ができるようになってきたのはPEEMによる観察が

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 177

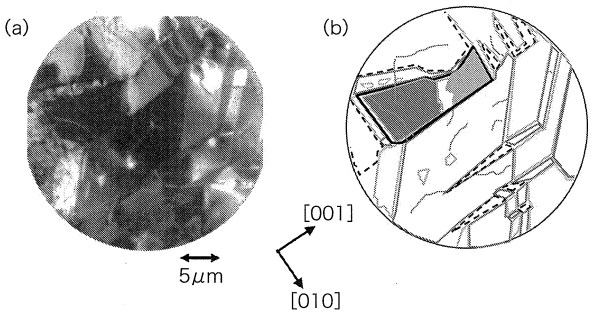


図 2.2.11　(a) NiO(100)表面に対し，MLD と PEEM を組み合わせて得た反強磁性磁区像．Ni の L_2 吸収端の二つのピーク（870 eV と 872 eV）位置に光エネルギーを設定し，それぞれのイメージを得た後，割り算を行うことで磁区コントラストを強調している．p 偏光に対する図．(b) (a)で観察された磁区を説明するための模式図．直線で囲まれた磁区は T-domain に相当する．これらの直線は T-wall に相当する．図中左上の T-domain の中に 3 種類のコントラストが表れており，それらはこの T-domain の中に存在する 3 種類の S-domain であると考えられる．また図中多数のミミズのような短い曲線が存在するが，それらは S-wall に相当する

始まってからである．

新井らは，NiO のへき開面に対して MLD を利用した PEEM によるイメージングを行い，その反強磁性磁区の三次元的な磁化方向を同定した観察に初めて成功した[8]．また，磁区だけでなく，磁区と磁区の間に存在する磁壁の観察にも成功し，その幅，内部のスピンの回転方向を決めることにも成功している[9]．図 2.2.11(a)に，NiO の反強磁性磁区の観察結果の一例を示す．ここで，磁区のようすをわかりやすくするために，その模式図を(b)に示した．図で直線的な磁壁（T-wall）で囲まれている領域が T-domain であり，その中にさまざまなコントラストを示す S-domain が存在していることが分かる．非常に複雑な磁区構造である．(b)の模式図にはそのうちの 1 ヶ所だけを選び，一つの T-domain の中に存在する三つの S-domain を濃い灰色，白色，薄い灰色で表示した．T-domain そのものは MLD を用いなくとも，NiO 中の酸素の K 吸収端で，磁性に由来しない二色性（LD）を測定することでも観察することができる[10]．ここで図は示さないが，図(b)の直線で囲まれた T-domain の模式図はこのようにして同定されたものである．実際，4 種の T-domain に対応する 4 種類のコントラストが観察されている．

図ではまた，T-wall，S-wall などの磁壁も観測されている．T-Wall は＜001＞あるいは＜011＞方向に対し直線的に走っており，S-Wall は，ミミズのように曲がった形状をしていることが分かる．細かく観察すると，これらの磁壁幅は数百 nm であることも観測できる．図 2.2.9 の実験配置で示したように試料を回転すると，入射光と各磁区内の磁化（スピン）方向の関係が変化することになる．その回転に伴う PEEM イメージを測定すると，コントラストが変化する．このコントラスト変化から，それぞれの磁区内，あるいは磁壁内のスピン方向を決定することができる．こうした実験や解析を行うことで，図 2.2.11(b)の濃い灰色で示した S-domain のスピン軸は[112]，白色部は$[2\bar{1}1]$，薄い灰色の領域のそれは[112]であることが決定できた．また，たとえば[001]方向に走る T-wall の中心ではスピンが[010]方向を向いていること，S-wall の内部では(111)面の中でスピンが回転していることも分かった．このような磁区のようす，磁壁の幅，スピン構造は，系の交換エネルギーや異方性エネルギーなど応用上も重要なさまざまな情報を与える．そうしたミクロな物理量とマクロな物理量の橋渡し，現象の解明にも PEEM が重要な役割を果たすようになってきたことにも注目すべきである．

新井らは，NiO の表面にさらに鉄の薄膜（厚さ約 0.9 nm）を成長させ，Fe $2p$ の MCD から鉄薄膜内のスピン，Ni $2p$ の MCD から界面のスピン，Ni $2p$ の MLD から下地 NiO の反強磁性スピンの向きを決定し，それぞれがどのように相互作用しているかを三次元的に観測することにも成功している[11]．

(3)　ポンプ＆プローブ時間分解光電子顕微鏡

ここでは，SR やパルスレーザを励起光源とした場合の PEEM の特徴の一つであるポンプ＆プローブ時間分解測定について解説する．ポンプ＆プローブ測定では，SR やレーザのパルス光をストロボフラッシュのようにプローブ光として用い，外場（ポンプ）が与えられた後の試料の動的な状態の変化を超高速でとらえる．SR の場合，パルス幅は数十ピコ秒，レーザの場合のパルス幅はフェムト秒，ピコ秒であり，その時間分解能での実験が可能である（アト秒レーザは，現状では PEEM には用いられていない）．図 2.2.12(a)に，その模式図を示す．プローブ光に対する外場パルス（ポンプ）は，レーザであったり磁場であった

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 178

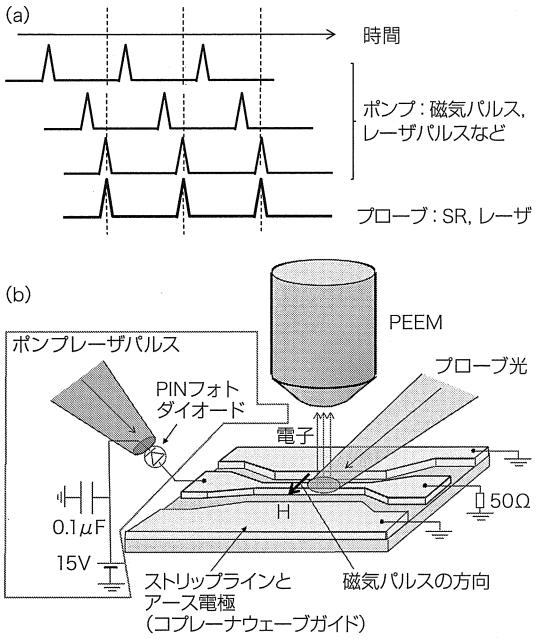


図 2.2.12　(a) ポンプ&プローブ測定の原理を示す模式図．試料に与える磁場パルスやレーザパルスなどの外場に対する応答を調べる際，ストロボフラッシュに相当する SR やレーザ光との同期をとり，少しずつポンプとプローブのタイミングをずらしながら測定を行う
(b) マイクロストリップライン上に作成された微小磁性ドットのパルス磁場に対する応答を PEEM で測定する場合の模式図．この場合プローブ光は円偏光放射光であり，ポンプとなる磁場は SR と同期したレーザ光を PIN フォトダイオードに照射している．マイクロストリップラインにはその瞬間電流が流れ，SR と同期した磁場が磁性ドットに印加される．図の枠で囲った部分を SR と同期した高周波回路に置き換える場合もある．図ではインピーダンス整合を 50 Ω の抵抗でとるようにしている

りさまざまなケースが考えられるが，ポンプ光との同期をとる必要がある．ポンプパルスのタイミングを変えながら，プローブ光で PEEM 画像を数多くとり，それを並べてみると，ポンプパルスの後，どのように試料の状態が変化したか，超高速の動画としての情報を得ることができる．こうしたポンプ&プローブ法の場合は，ワンショットの撮像の後，次のパルスがやって来る前に，試料の状態が初期状態に戻る必要がある．したがってパルスの繰返し周波数も，測定対象に応じて適当に選んでやる必要があり，放射光施設でもさまざまなパルス間隔の運転を提供しているところもある．すなわち，ポンプパルスの後の緩和時間に応じたパルス間隔を選ぶことになる．ポンプの後，緩和が起こらない非可逆的な過程の測定の場合は，ワンショットの撮像の後，さらに外場を加えて強制的に初期状態に戻すなどの工夫も必要になってくる．

図 2.2.12(b)に，こうしたポンプ&プローブ PEEM を実現するための実験配置の例を示す．これは，実際に SPring-8 の PEEM 装置で時間分解測定を行う際に用いられているものであり[12]，電子線リソグラフィによるマイクロファブリケーションの手法を用い，ストリップラインとその上に微小磁石を作成したものである．ストリップラインには，バイアスされたフォトダイオードが接続されており，プローブ光と同期されたレーザパルスで照射することで，電流が流れる．この電流に伴い，H で示されたようにプローブと同期した磁場パルスが発生する仕組みである．このようなシステムによるポンプ&プローブ PEEM 実験は，最初にアメリカのグループによって実現され[13]，その後多くのグループが成果を報告している．

SPring-8 で実際に観測された微小磁石の磁場パルスに対する応答の時間分解 PEEM イメージが図 2.2.13 である．この微小磁石は，パーマロイでできている直径 6 μm のドットであり，(1)で解説した Fe の L 吸収端の MCD を利用することで，磁気状態を観察している．図中矢印で磁化方向 M を示しているが，こうした微小磁石では，形状異方性の効果が大きくなり，磁気モーメントが試料の縁に沿って配列する，いわゆる還流磁区構造をとっている．この磁気渦の中心では試料表面に垂直に磁化が噴出している．H で示すような磁場パルスをかけることで，磁気渦中心は紙面上方（磁場方向と垂直）に移動していることが分かる．

図では，磁場印加後 1.0 ナノ秒までの磁気渦の運動のようすを示しているが，これがパルス幅とほぼ同じくらいの時間である．磁気渦中心はこの後，歳差運動をしながら元の中心位置に戻るよう減衰運動していく．こうした磁場印加中の運動，その後の歳差運動ともに詳しく解析されており，

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 179

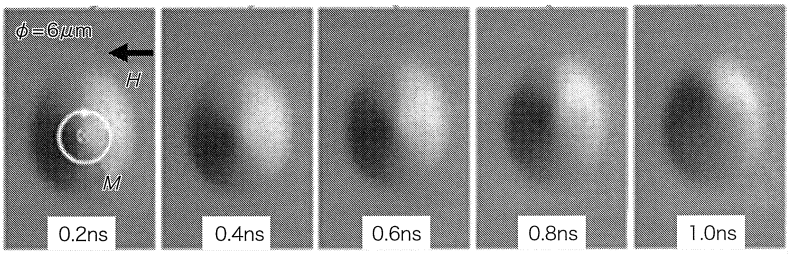


図 2.2.13　前図(b)の装置で得た6μm径のパーマロイドットの還流磁区状態の変化．図中の時間は，パルス磁場の立上り後の経過時間を表す

複数のドットが存在する場合，その間に働く相互作用についての議論もなされている[14),15)]．

図2.2.12(b)の枠で囲ったレーザパルスによる電流パルス発生回路の部分を高周波電源で置き換えた実験[16)]も可能であり，この場合には，単一磁場パルスによる磁気渦の運動ではなく，共鳴周波数に近い周波数での磁場や電流パルスによる運動の観測がなされている．また，レーザパルスを直接サンプルに照射し，光誘起による磁化反転のようすの観測も始まっている[17)]．

以上述べてきたように，PEEMは励起光源としてSRやレーザと組み合わせることでさまざまな研究対象への応用が進んでいる．電子顕微鏡としての機能に加え，電子状態や磁気状態が元素選択的な情報として得られること，通常は難しい反強磁性体の観察が可能なこと，ポンプ&プローブ観察による超高速現象の測定が可能なことなど，多くの機能を備えている．走査プローブ顕微鏡や透過電子顕微鏡に比べるとまだまだ空間分解能は及ばず，絶縁性試料の測定が困難であることなどいくつかの欠点はあるが，これらの特徴を踏まえたPEEMならではの研究が次々と行われており，さらなる発展が期待されている．

【文 献（2.2.2）】

1) S. Jakubith, H. Rotermund, W. Engel, A. von Oertzen and G. Ertl: Phys. Rev. Lett. 65, 3013 (1990)
2) F.-J. Meyer zu Heringdorf , L. I. Chelaru, S. Möllenbeck, D. Thien and M. Horn-von Hoegen: Surf. Sci. 601, 4700 (2007)
3) T. Nakagawa, T.Yokoyama, M. Hosaka and M. Kato: Rev. Sci. Instrum. 78, 023907 (2007)
4) F.-Z. Guo, T. Muro, T. Matsushita, T. Wakita, H. Ohashi, Y. Senba, T. Kinoshita, K. Kobayashi, Y. Saitoh, T. Koshikawa, T. Yasue, M. Oura, T. Takeuchi and S. Shin: Rev. Sci. Instrum., 78, 066107 (2007)
5) A. Oelsner, M. Rohmer, Ch. Schneider, D. Bayerb, G. Schönhensec and M. Aeschlimann: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 178-179, 317 (2010)
6) J. Feng , E. Forest, A. A. MacDowell, M. Marcus, H. Padmore, S. Raoux, D. Robin, A. Scholl, R. Schlueter, P. Schmid, J. Stöhr, W. Wan, D. H. Wei and Y. Wu.: J. Phys. Cond. Mat. 17, S 1339 (2005)
7) R. Fink, M. R. Weiss, E. Umbach, D. Preikszas, H. Rose, R. Spehr, P. Hartel, W. Engel, R. Degenhardt, R. Wichtendahl, H. Kuhlenbeck, W. Erlebach, K. Ihmann, R. Schlögl, H.-J. Freund, A. M. Bradshow, G. Kilenkamp, Th. Schimidt, E. Bauer and G. Benner: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomn. 84, 231 (1997)
8) K. Arai, T. Okuda, A. Tanaka, M. Kotsugi, K. Fukumoto, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, A. Kakizaki and T. Kinoshita: J. Phys. Soc. Jpn. 79, 013703 (2010) ; 79, 038001 (2010)
9) K. Arai, T. Okuda, A. Tanaka, M. Kotsugi, K. Fukumoto, T. Ohkochi, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, A. Kakizaki, C. Mitsumata and T. Kinoshita: Phys. Rev. B 85, 104418 (2012)
10) K. Arai, T. Okuda, T. Tanaka, M. Kotsugi, K. Fukumoto, T. Ohkochi, F.-Z. Guo, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, A. Kakizaki and T. Kinoshita: Phys. Rev. B 85, 174401 (2012)
11) K. Arai, T. Okuda, A. Tanaka, K. Fukumoto, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, A. Kakizaki and T. Kinoshita: J. Appl. Phys., 110, 084301 (2011)
12) K. Fukumoto, K. Arai, T. Matsushita, H. Osawa, T. Nakamura, T. Muro, T. Kimura, Y. Otani and T. Kinoshita: Rev. Sci. Instrum. 79, 063903 (2008)
13) S.-B. Choe, Y. Acremann, A. Scholl, A. Bauer, A. Doran, J. Stöhr and H. A. Padmore.: Science 304, 420 (2004)
14) K. Fukumoto, K. Arai, T. Kimura, Y. Otani and T. Kinoshita: Phys. Rev. B 85, 134414 (2012)
15) K. Arai, T. Okuda, K. Fukumoto, M. Kotsugi, T. Ohkouchi, K. Kodama, T. Kimura, Y. Haruyama, T. Nakamura, T. Matsushita, H. Osawa, T. Muro, S. Matsui, A. Kakizaki, Y. Otani and T. Kinoshita: Jpn. J. Appl. Phys. 50, 053001 (2011)
16) T. Kinoshita T. Ohkouchi, H. Osawa, K. Arai, K. Fukumoto,

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 180

T. Okuda, M. Kotsugi, T. Muro, T. Nakamura and T. Matsushita : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 185, 389 (2012)
17) T. Ohkochi, H. Fujiwara, M. Kotsugi, A. Tsukamoto, K. Arai, S. Isogami, A. Sekiyama, J. Yamaguchi, K. Fukushima, R. Adam, C. M. Schneider, T. Nakamura, K. Kodama, M. Tsunoda, T. Kinoshita and S. Suga : Jpn. J. Appl. Phys. 51, 073001 (2012)

（木下　豊彦）

2.2.3　反射電子顕微鏡（REM）

反射電子顕微鏡法（REM：reflection electron microscopy）は，表面構造に敏感な反射高速電子回折（RHEED：reflection high energy electron diffraction）の反射回折波を利用して表面の像を得る手法である[1)]．本項では，レンズ結像型電子顕微鏡を用いたREM法による表面観察の原理，分解能，装置整備，注意事項などを，実際の表面観察に応用した結果とともに説明する．

(1)　結像原理

REM法における光学的な配置を図2.2.14に示す．高速の電子（数十keV以上）をバルク試料の表面にすれすれの視斜角（0.5～3度）で入射させると，表面の構造を反映したRHEEDパターンが対物レンズの後焦点面に形成される．後段の結像レンズ系により観察面上（蛍光板やCCDカメラ等）にRHEEDを拡大表示し，1個～数個の回折スポットが通過するように対物絞りをセットした後，結像レンズ系を切り替えて観察面上にREM像を形成させる．REM法には，①鏡面反射スポットを結像に用いる鏡面反射像（明視野像）法，②表面構造に起因した回折スポットを用いる暗視野像法，③複数の回折スポットを用いる高分解能像法がある．

レンズの収差による像質の低下を避けるために，結像に用いる反射回折電子の方向が対物レンズの光軸と一致するように試料表面と入射電子を傾ける．表面をすれすれに出射した電子を用いて結像するので，像には一方向に$\sin\theta$（θは出射角，1/10～1/100）の寸詰まりがあり，また，場所により焦点外れ量が変化し，正焦点像は図中に矢印で正焦点像と記した箇所の紙面に垂直な線状の領域にのみ現れ，その両側には，それぞれ過焦点像と不足焦点像が現れる．表面に三次元の島がある場合，その像は寸詰まりせず，島の高さはそのまま像に現れる．また，湖の向こう岸にある山を眺めるときのように，山と湖面に映る山の両者の像が現れる．

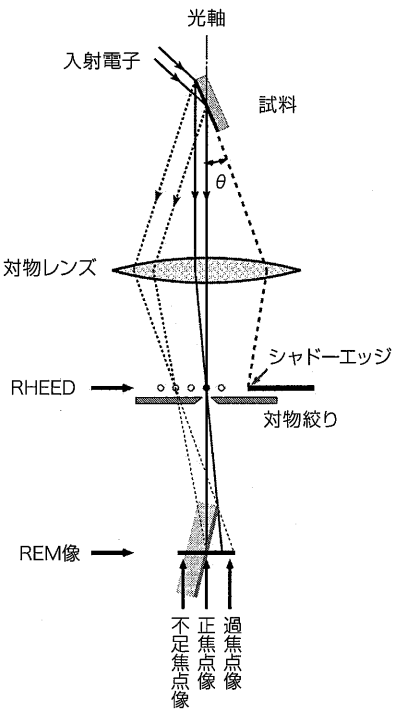
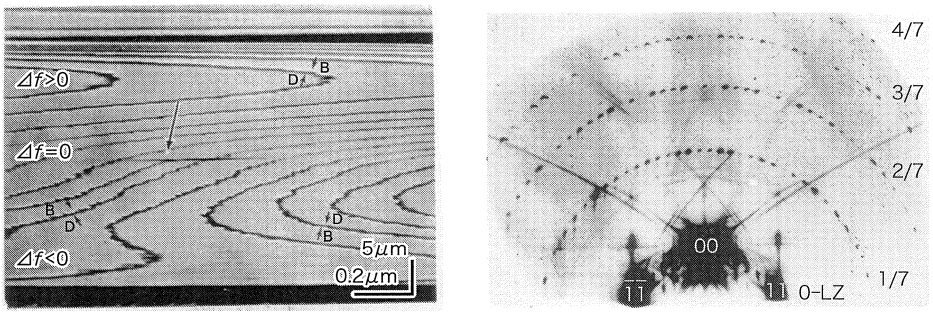


図2.2.14　REM結像の光学配置図．電子顕微鏡の偏向系を利用して，高速電子を試料表面に傾けて入射し，結像に用いる反射回折波を光軸に一致させる．対物レンズの後焦点面にRHEEDパターンが，その先にREM像ができる．対物絞りを用いて，結像に用いる回折スポットを選択する．図中，シャドーエッジの右側は，試料の影となり，電子の来ない領域である．電子顕微鏡の観察面は光軸に垂直であるため，正焦点像は紙面に垂直な線状の領域のみで得られ，図の左(右)側では不足（過）焦点像が観察される

図2.2.15は，Si(111)7×7表面からの(a)REM像と，(b) RHEEDパターンである．結像には，(444)ブラッグ反射条件を満たして大きな強度をもつ鏡面反射(00スポット)を用いており，像には，上下方向に1/50程度の寸詰まりがある．表面に並ぶ単位高さ（0.31 nm＝(111)格子面間隔）のステップ列が木目模様として見えているが，焦点がずれた領域の像には，明暗の対からなるフレネル回折コントラストが付随している．これは，ブラッグ条件を満たし，結晶内部での各格子面からの回折波の位相差が2πの整数倍となって互いに強め合う場合でも，結晶の内部電位のために，真空中での反射回折波は，表面となす角が浅くなるように屈折し，単位高さだけ異なるテラス表面から出た波の間に，位相のずれが生じるためである．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 181



(a) REM像　　(b) RHEEDパターン

図 2.2.15　Si(111)7×7表面の(a)REM像と(b)RHEEDパターン．100 keVの入射電子を用い，(444) ブラッグ反射条件を満たした鏡面反射 (00) を用いて結像している．(a)に見られる木目模様は，表面の単位高さ（0.31 nm）ステップの像であり，転位のために1本が消失している（中央矢印）．中段の線状の領域が正焦点像（$\Delta f=0$，in-focus）であり，上段側は過焦点像（$\Delta f>0$，over-focus），下段側は不足焦点像（$\Delta f<0$，under-focus）である．焦点外れの領域のステップ像には明（B：bright）暗（D：dark）の対からなるフレネル回折コントラストが付随している．(b)には鏡面反射（00），基本反射（11），($\bar{1}\bar{1}$) に加えて，0〜4/7次のラウエゾーンに対応する同心円上に7×7構造による超格子反射スポットが見られる．図の下縁がシャドーエッジである

焦点外れの正負とフレネル回折コントラストの明暗からステップの向きを判断でき，図の場合には左下がりと決定できる．それに加えて，表面に転位が突き出て，ステップが消失した箇所（中央矢印）の周辺に水平に伸びる暗線が見られる．これは，転位の歪みによる回折コントラストである．像の寸詰まりのために，水平方向の暗線として観察されている．

RHEEDパターンから表面構造に起因する回折スポットを選んで暗視野像を形成すると，表面再配列構造の分域，さらに，方位分域を特定しての観察を行える[2]．回折条件を工夫すれば，鏡面反射像においても，分域を区別するコントラストが得られる．

複数の回折波を取り入れて結像する高分解能像法においては，表面再配列構造のユニットセルに対応した格子縞が観察できる[3),4)]．図 2.2.16 は，Si(111)7×7表面(650℃) におけるAuの吸着過程をその場観察した高分解能像である[5)]．図(a)にはステップの像に加えて，7倍周期（2.3 nm）の格子縞が観察されるが，その位置は7×7構造の位相境界（OPB：out of phase boundary）でシフトしている（(a')の模式図を参照）．また，中央の矢印付近を見ると，7×7構造の暗い格子縞の位置に安定なステップが形成されていることが分かる．Auが吸着すると，図(b)，(c)に示すように，ステップの上段側テラスに5×2-Au構造が形成されて，ステップ端の位置は左側に前進する．暗いコントラストを示す5×2-Au構造の分域中には，5倍周期（1.7 nm）の格子縞が観察される．格子縞の観察から，2倍方向がステップと平行な5×2-Au構造の分域が形成され，7×7構造との間には，35(=5×7) 倍周期で安定なステップ（矢印）と分域境界（矢尻）が形成されることが分かる．格子縞の観察は高指数表面の単位胞内のサブ

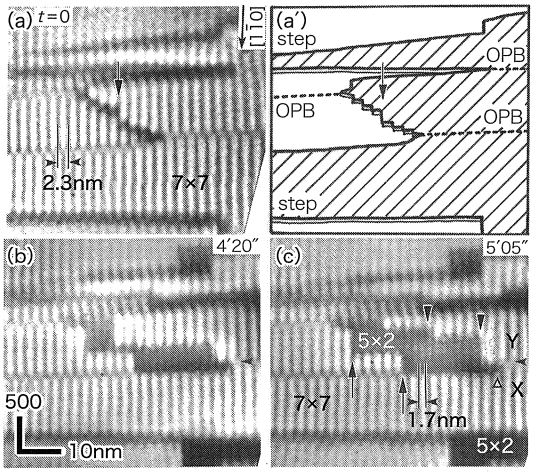


図 2.2.16　Si(111)7×7表面（650℃）におけるAu吸着過程をその場観察した高分解能REM像．200 keVの電子を用い，(444)ブラッグ反射条件を満たした鏡面反射スポットと0次ラウエゾーン上で隣り合う超格子反射スポットを用いて結像している．像には上下方向に1/70の寸詰まりがある．(a) 7×7表面のREM像と（a'）表面の模式図．(b)，(c) 暗いコントラストを示す5×2-Au構造がステップの上段側に形成され，テラス上を広がる．7倍周期（2.3 nm）と5倍周期（1.7 nm）の格子縞が見られる

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 182

構造の観察にも応用されている[6]．

REM像のシミュレーションは，ブロッホ波法[7),8)]，マルチスライス法[9),10)]を用いて行われている．

REM像は，ブラッグ反射した回折波を利用して結像するので，試料が高温になると，原子の熱振動のために，RHEEDの回折スポットの強度が減少し，バックグラウンドが上がり，像観察が不能になる．デバイ温度（Θ_D）の2倍程度が観察可能な上限温度である．シリコン（Θ_D=645 K）の表面の観察では1200℃の高温においても，昇華に伴うステップの移動を観察することができるが，金（165 K）や白金（240 K）の表面の観察では数百℃が限界である．

(2)　分解能

図2.2.17は，Si(111)表面からの鏡面反射電子のエネルギー損失スペクトルである[11)]．図中に0と記したプラズモン損失を受けていないピークに加えて，1～4の数字で表面プラズモンの励起回数を示した損失ピークが並んでいる．損失回数は，ポアソン分布に従い，その平均回数（$\bar{n}$）は，鏡面反射電子の真空中での視斜角に反比例する．REM像の分解能は，このエネルギー広がりによる色収差のために，透過電子顕微鏡像に比べて，低下している．加速電圧が200 kV，1000 kVの電子顕微鏡で，それぞれ0.7 nm，0.3 nm程度の格子縞が観察されている．

色収差の影響を除去するために，エネルギーフィルタを用いてエネルギー選別した電子によるREM結像も行われている[12)]．表面プラズモン励起による電子の角度変化は微小であるため，励起電子で結像したREM像にも格子縞は観察される[13),14)]．

REM像には寸詰まりがあるため，1方向には像の分解能の低下がある．電子の散乱は高エネルギーであるほど前方に集中し，低視斜角の電子を結像に用いることになるので，高加速電圧の電子顕微鏡で影響が大きい．これまで，色収差の影響を減らすために，高加速の電子顕微鏡が用いられたが，今後，色収差補正機が実用化され，電子顕微鏡を比較的低加速（10～40 kV）の条件で使用し，視斜角の大きな電子でREM結像を行うことが期待される．

(3)　装置整備

通常の高真空の電子顕微鏡を用いてもシリコンやⅢ-Ⅴ族物質の劈開表面[15)]や貴金属球状結晶表面[16)]のステップや転位などの観察は可能である．一方，レンズ結像型のREM法は，表面の広い視野を一度に観察できる手法であり，この特徴は，表面構造の相転移や吸着構造の形成などの動的過程を表面のトポグラフと関連づけて観察するために有効である[1),17),18)]．こうした表面研究を行う場合には，清浄表面を作製し，維持するために，試料近傍を超高真空化することが必要である[4),12),18)]．それに加えて，試料を加熱可能なホルダ，その場蒸着装置，動的観察が可能なカメラシステム等の整備が望まれる．また，REMの応用として，バイプリズムを組み込み，反射電子ホログラフィによる反射電子の位相や表面の歪みの高精度の計測がなされている[19)]．

ところで，高分解能の電子顕微鏡を用いる場合には注意が必要である．試料は対物レンズ（磁界

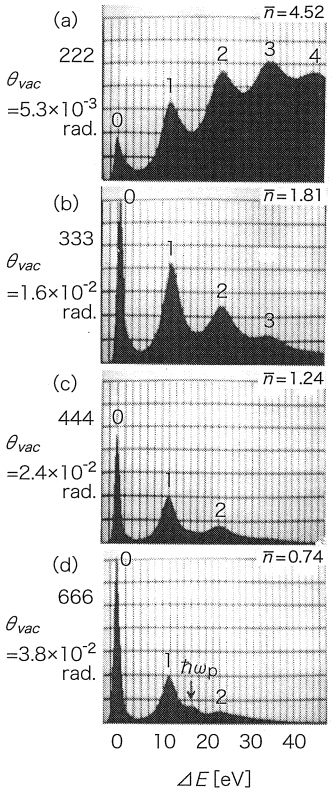


図2.2.17　Si(111)"1×1" 表面（900℃）からの鏡面反射電子のエネルギー損失スペクトル（入射電子のエネルギーは80 keV）．表面プラズモン（11.3 eV）の多重励起による損失ピークが見られる．各図の左側に鏡面反射が満たしているブラッグ反射の指数と真空中における視斜角，右上に表面プラズモンの平均励起回数を示した．(d) には体積プラズモンによる損失ピーク（$\hbar\omega_p$=17 eV）も見られる

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 183

レンズ）のポールピースのギャップ中に置かれるが，高分解能電子顕微鏡の場合には試料近傍の磁界が強いからである（2～3T）．磁界中において，電子はらせん状の軌道を描くので，平板状の試料の場合，試料の上側部分の作るシャドーエッジに対して，下側部分の作るシャドーエッジが回転し，試料の影が広がる．電子が横切る試料の幅が広くなると，観察可能なRHEEDパターンの扇形領域の中心角が狭くなり，さらには完全に隠れてしまう．これを避けるために，試料の幅を0.3 mm程度まで細くすることが必要な場合もある．また，REMの回折条件が像の場所により変化する．

試料位置での磁界が弱いワイドギャップの対物レンズポールピースを利用し，高分解能化のために収差補正器（球面収差補正器，および可能であれば色収差補正器）を利用し，低加速で観察を行える電子顕微鏡がREM法に最適な装置と言える．球面収差補正器は，光軸から外れた方向の回折スポットで結像する暗視野像の像質の大幅な改善にも有効である．

【文 献（2.2.3）】

1) K. Yagi: Surface Sci. Rep. 17, 307 (1993)
2) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, T. Ishitsuka and K. Akiyama: Appl. Surface Sci. 41-42, 337 (1989)
3) Y. Tanishiro, K. Takayanagi and K. Yagi: J. Microscopy 142, 211 (1986)
4) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, K. Kobayashi, K. Akiyama and K. Yagi: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L957 (1987)
5) Y. Tanishiro and K. Takayanagi: Ultramicrosc. 31, 20 (1989)
6) Y. Peng, T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro and K. Yagi: Surface Sci. 493, 499 (2001)
7) J. M. McCoy, P.A. Maksym: Surface Sci. 297, 113 (1993)
8) J. M. McCoy, P.A. Maksym: Surface Sci. 375, 183 (1997)
9) L.-M. Peng and J.M. Cowley: Surface Sci. 199, 609 (1988)
10) Z. L. Wang: Surface Sci. 215, 201 (1989)
11) O. L. Krivanek, Y. Tanishiro, K. Takayanagi and K. Yagi: Ultramicrosc. 11, 215 (1983)
12) Y. Tanishiro, K. Okamoto, M. Takeguchi, H. Minoda, T. Suzuki and K. Yagi: J. Electron Microsc. 48, 837 (1999)
13) Y. Tanishiro, K. Okamoto, T. Suzuki, N. Ishiguro, H. Minoda, H. Miura, K. Yagi and M. Takeguchi: Jpn. J. Appl. Phys. 38, 6540 (1999)
14) 谷城康眞：表面科学，24，166（2003）
15) T. Hsu, S. Iijima and J. M. Cowley: Surface Sci. 137, 551 (1984)
16) T. Hsu: Ultramicrosc. 11, 167 (1983)
17) K. Yagi and Y. Tanishiro: Phase Transition 53, 197 (1995)
18) K. Takayanagi and K. Yagi: *Dynamic Processes on Solid Surfaces*, ed. by K. Tamaru, p. 69, Springer (1993)
19) N. Osakabe, T. Matsuda, J. Endo, A. Tonomura: Ultramicrosc. 48, 483 (1993)

（谷城　康眞）

2.2.4　走査反射電子顕微鏡（SREM）

走査反射電子顕微鏡（SREM：scanning reflection electron microscope）は，マイクロプローブ反射高速電子回折（μ-RHEED：microprobe reflection high-energy electron diffraction）とも呼ばれる．この初期的な走査電子顕微鏡は，表面観察用にCowleyらによって開発された[1]．その後，本方法はIchikawaらによって原子ステップや転位等の表面微細構造が観察できる走査電子顕微鏡として発展し[2]，Si系の薄膜成長のその場観察に利用された[3),4]．また，化合物半導体系の成長のその場観察技術としても利用された[5]．さらに，Si表面の酸化過程における界面の観察[6]やSi基板上のナノ構造形成[7]にも利用された．

(1)　原理と特徴

本方法は，反射高速電子回折スポット強度を画像用信号とする走査型の電子顕微鏡法である．その原理を，図2.2.18に示す．磁界レンズを用いて10 nm以下に細く絞った10～30 keVの電子線を，試料表面に2～3°のすれすれの角度で照射し，反射高速電子回折（RHEED）図形を蛍光スクリーン上で観察する．特定の回折スポット強度を，真空外に置かれている光学レンズとスリットからなる検出器により検出し，光ファイバを用いて信号を光電子増倍管に導き，電気信号に変換する．この信号を画像表示装置の輝度変調信号として使用する．画像表示装置の信号走査と，入射電子線の試料表面上での走査を同期させることにより，反射高速電子回折スポットの強度変化に対応する走査電子顕微鏡像，すなわち走査反射電子顕微鏡（SREM）像が得られる．

以下に，本方法の特徴を示す．

① 反射高速電子回折スポット強度が表面の結晶構造や方位の変化に敏感に変化するため，結晶表面上の原子層レベルの微細構造，例えば，原子ステップ，転位やドメイン構造が観察できる．

② 反射高速電子回折スポット強度を画像用の信号として用いるので，結晶基板上の非晶質薄膜と結晶基板の界面が観察できる．

③ 集束電子線を用いるので，他のマイクロア

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 184

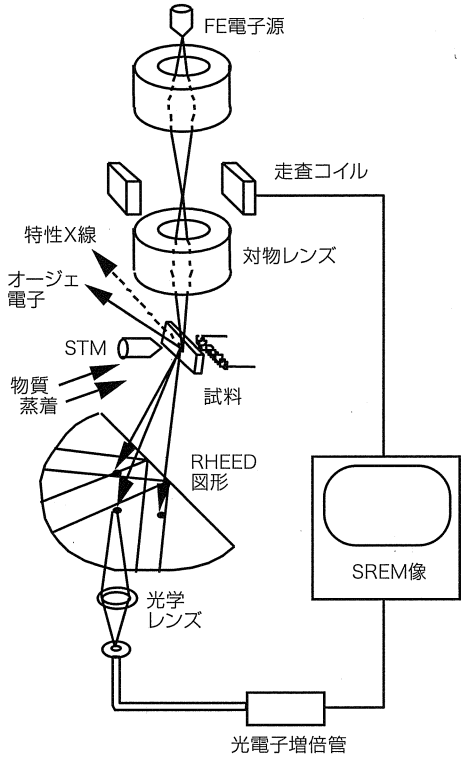


図 2.2.18　走査反射電子顕微鏡の原理

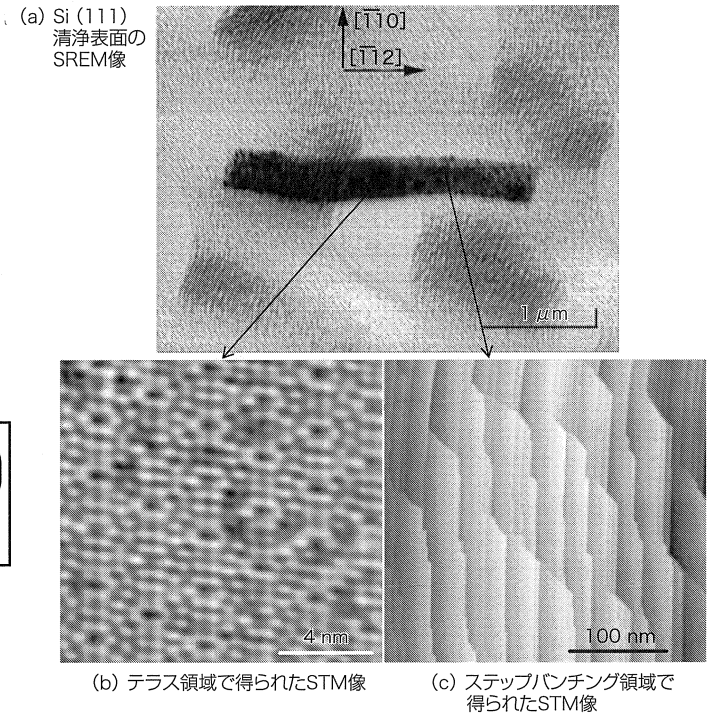


図 2.2.19　STM との複合化の例

ナリシス法である特性X線分析法[8]やオージェ電子分析法[9]などの他の表面分析法との複合化が可能である．

④ 試料まわりの空間が大きいために，薄膜形成技術[3),4)]，走査トンネル顕微鏡(STM：scanning tunneling microscope)[8]やX線光電子分光法[9]と複合化することが容易である．図2.2.19に，STMとの複合化の例を示す．図(a)は，Si(111)清浄表面のSREM像で，図(b)，(c)は，矢印で示された領域からのSTM像である．SREM像中には，多数の原子ステップとSTM探針を多数回走査したときに発生した暗い損傷領域も観察されている．また，STM像中には，テラス領域においては

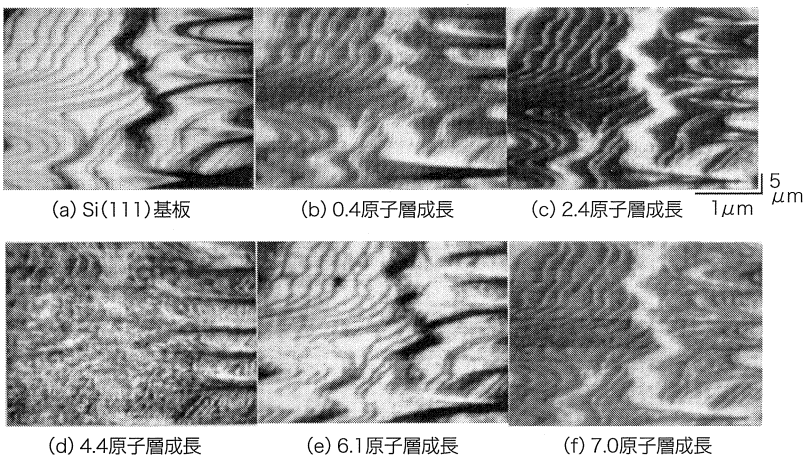


図 2.2.20　RHEED 強度の振動過程における Si(111)表面形状変化を示す SREM 像

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 185

Siの原子像が，ステップが密集した領域においては多数のステップやキンクが観察されている．

⑤ 細く絞った電子線を利用した電子線励起表面反応を用いることにより，局所的に表面反応を制御し，所定の場所にナノスケールの微細構造を形成できる．

一方，本方法には以下の問題点も存在する．

⑥ 像質の良い走査反射電子顕微鏡像を1枚取得するためには30秒程度かかるので，短時間で起きる表面反応の動的過程を観察することが困難である．

⑦ 2～3°程度のすれすれの角度で，電子線が試料表面に入射するため，電子線の入射方向に20分の1程度の像短縮と像分解能低下が発生する．

⑧ 高エネルギーの電子線を用いるため，ソフトマターなど化学結合の弱い物質に対して，電子線による損傷が無視できない．

(2)　応用例

(a) Siの分子線エピタキシ（MBE：molecular beam epitaxy）の観察

RHEED強度の振動現象は，振動の1周期が1原子層や1分子層の成長に対応しており，結晶成長過程を原子層・分子層の厚さ分解能で制御する上で注目されていた[10]．しかし，当時本過程における表面形状の変化は不明であった．**図2.2.20**は，RHEED強度振動時のSi-MBE過程におけるSi(111)表面のSREM像である．成長が始まるとテラス領域が暗くなっているが（図(b),(c)），これは，テラス領域に成長した二次元アイランドによる散漫散乱によって，反射回折線強度が減少したことに起因する．一方，原子ステップ付近が明るいのは，ステップ付近に吸着したSi原子は，表面拡散してステップに捕獲され，二次元アイランドが成長しないためである．さらに成長すると表面形状が大きく乱れるが（図(d)），6原子層付近（図(e)）で基板の表面形状に戻った．さらに成長すると再びテラス領域に二次元島が成長し，本領域が暗くなった（図(f)）．この成長過程で，基板にある原子ステップ形状が保存されることが見い出された．これらの観察から，RHEED振動過程においては，二次元アイランド成長によって薄膜が成長し，単位層（2原子層）の成長終了時には，初期の原子ステップなどの表面形状が保存されることが明らかとなった．

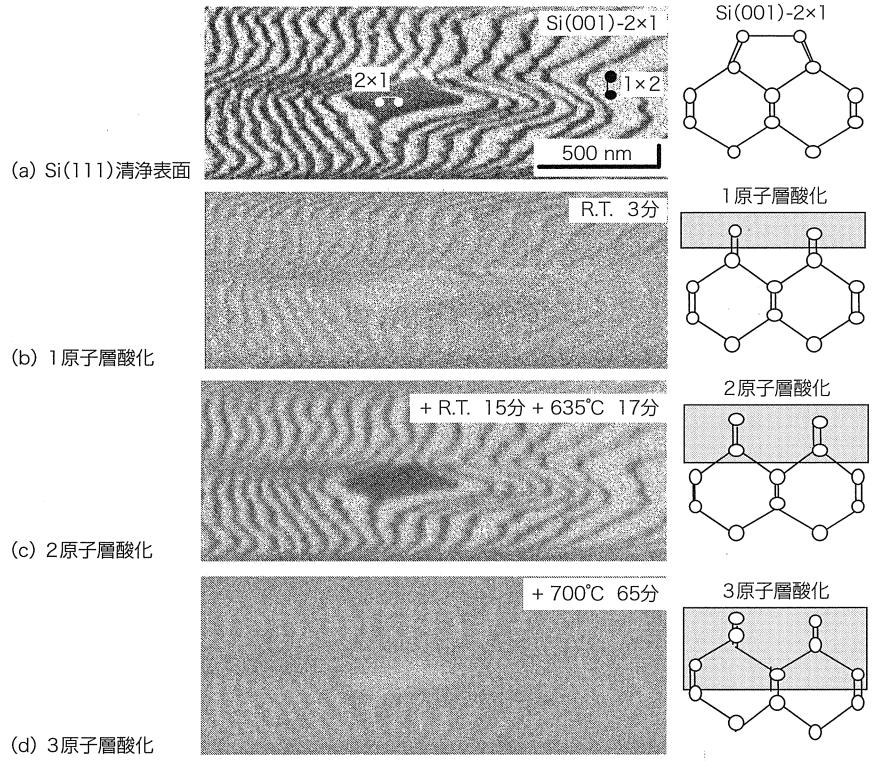


図2.2.21　Si(001)表面の原子層ごとの酸化過程におけるSREM像

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 186

(b) Si表面の原子層ごとの酸化過程の観察

SREMをSi基板上に形成したSi酸化膜に応用した場合，Si酸化膜は結晶ではなく非晶質であるため，電子線は酸化膜中では回折されず，強度が非弾性散乱により指数関数的に減少する．電子線は結晶であるSi基板に到達して初めて回折され，再び酸化膜を通過して試料表面から放出される．このように，結晶Si基板からの回折線の強度を用いて形成されるため，SREM像は酸化膜と基板Si界面の構造を示すことになる．これにより，Siの酸化反応過程を観察することが可能となる．

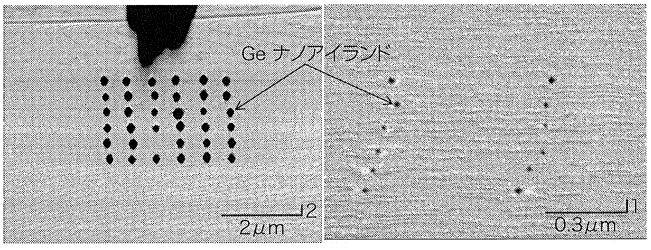
試料表面の酸化は，超高真空中での加熱によりSi清浄表面を得た後，真空槽内に酸素ガスを導入して行った．Si(001)の清浄表面には，Siのダイマー列がお互いに直交する2×1テラスと1×2テラスが存在する．このため，反射電子回折強度に違いが生じ，SREM像では**図2.2.21**(a)のようにテラスコントラストが強調される．図中の明るい領域は1×2テラスに，暗い領域は2×1テラスに，それぞれ対応し，これらテラスの間には，1原子の高さのステップが存在する．図(b)～(d)は，この表面を酸化した結果であり，テラスのコントラストが反転を繰り返している．酸化後の試料から得られるRHEED図形には，2×1構造に起因する回折スポットが観察されないため，図(b)～(d)のテラスコントラストの起源は，図(a)の清浄表面のそれとは異なる．この起源は，異なる2種類の界面（図2.2.21の挿入図参照）からの鏡面反射回折線強度の違いに起因する．回折線の強度は，界面におけるSiのボンドの方向が入射電子線の方向と平行な場合に強く，Siのボンドの方向が入射電子線の方向と垂直な場合に弱くなることが分かった[11]．これらの結果から，図(b)～(d)のテラスコントラストの反転に伴って，Si(001)表面の酸化が，1原子層ごとに基板側に進行することが明らかとなった．

(c) Geナノ構造の成長と観察

Si清浄表面に形成した極薄Si酸化膜（厚さ：1 nm以下）に，室温でSREMの集束電子線を照射し，その後700℃以上で加熱すると，電子線の照射により酸素が脱離した領域の酸化膜が選択的に分解し，清浄表面が現れる現象が見い出された[12]．この方法を用いて，SREM観察を行いながらSi酸化膜に点状のSi基板の開口部を開けることにより，ナノスケールのGeアイランドを所定の位置に成長する方法を開発した[7]．

極薄酸化膜を形成したSi(111)表面に，図2.2.18の集束電子線によって点状のSi開口部を複数個形成し，その後Geを蒸着・アニールしたときのSREM像を，**図2.2.22**に示す．Geの蒸着量が多い図(a)では200 nm寸法のGeナノアイランドが，また蒸着量が少ない図(b)では20 nm寸法のGeナノアイランドが，Si開口部に成長した．これは，蒸着したGe原子はSi開口部に選択的に吸着・捕獲され，Si開口部においてのみStranski-Krastanov成長（二次元層成長の後に，アイランド成長）が起こったためと考えられる．以上のように，Geナノアイランドの成長位置はSi開口部の位置により，大きさは蒸着膜厚により制御可能である．本成長法は，Si基板上の所定の位置にさまざまなナノ構造を成長する方法として発展している[13]．

本顕微鏡は試料まわりの空間が大きいため，他の表面分析法と複合化でき，表面・界面で起こる現象を多方面から研究できる利点を持つ．また，本格的な薄膜形成機構や化学反応機構を装備することができ，実際のプロセスに近い条件で表面・界面反応現象をその場で研究することができる．さらに電子線励起反応現象を用いて，局所的に表面反応を制御できる．これらのことから，今後，



(a) Geを5原子層蒸着後アニール　(b) Geを4原子層蒸着後アニール

図2.2.22　Si(111)表面上にGeナノアイランドを成長した試料のSREM像

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 187

走査反射電子顕微鏡は，表面・界面反応現象を研究し制御するうえで有力な走査電子顕微鏡の一つとして発展することが期待される．

【文 献（2.2.4）】

1) J. M. Cowley, J. L. Albain, G. G. Henbree, P. E. Højlund-Nielsen, F. A. Koch, J. D. Landry and H. Shuman: Rev. Sci. Instrum. 46, 826 (1975)
2) M. Ichikawa, T. Doi and K. Hayakawa: Surf. Sci. 159, 133 (1985)
3) M. Ichikawa and T. Doi: Appl. Phys. Lett. 50, 1141 (1987)
4) M. Ichikawa: Materials Sci. Rep. 4, 147 (1989)
5) T. Isu, M. Hata, A. Watanabe and Y. Katayama: J. Vac. Sci. Technol. B 7, 714 (1989)
6) H. Watanabe, K. Fujita and M. Ichikawa: Surf. Sci. 385, L 952 (1997)
7) A. Shklyaev, M. Shibata and M. Ichikawa: Appl. Phys. Lett. 72, 320 (1998)
8) S. Maruno, S. Fujita, H. Watanabe, Y. Kusumi and M. Ichikawa: Rev. Sci. Instrum. 68, 116 (1997)
9) H. Watanabe and M. Ichikawa: Rev. Sci. Instrum. 67, 4185 (1996)
10) J. J. Harris and B. A. Joyce: Surf. Sci. 103, 90 (1981)
11) H. Watanabe, K. Kato, T. Uda. K. Fujita, M. Ichikawa, T. Kawamura and K. Terakura: Phys. Rev. Lett. 80, 345 (1998)
12) S. Fujita, S. Maruno, H. Watanabe and M. Ichikawa: Appl. Phys. Lett. 69, 638 (1996)
13) O. G. Schmidt (Editor): *Lateral Alignment of Epitaxial Quantum Dots* (*NanoScience and Technology Series*), p. 569～588, Springer (2007)

（市川　昌和）

2.2.5　超高真空走査電子顕微鏡（UHV-SEM）

一般には，SEMでは表面を大気中に曝した試料をそのまま観察しているため，最表面構造に対する敏感性が見過ごされているが，超高真空中で清浄な表面を観察すると，反射電子顕微鏡や低速電子顕微鏡と同様に，表面原子像に関係した像を得ることができる．また，装置として見たSEMの特徴として，作業空間が比較的大きく，電子線の入射角に制約が少ないので，分子線エピタキシ（MBE：molecular beam epitaxy）装置と組み合わせ，結晶成長中の表面を観察することも容易である．本節では，超高真空SEMに特徴的な最表面の原子レベルの構造に起因する2次電子像を紹介する．

(1)　装置

最表面の原子配列に関する情報を得るには，試料室を超高真空化する必要がある．これは，超高真空中での試料処理や表面構造の保持のためばかりではなく，電子線照射による真空中炭化水素分子の試料表面への堆積（いわゆるカーボンコンタミ）を防ぐためである．ただし，カーボンコンタミの防止だけに限れば，最近は必ずしも超高真空を用いなくて済む技術も開発されている．原子ステップコントラストは，ステップ・テラス構造のある試料を用いれば，通常のSEMの真空度で十分観察可能である．

これまでに用いられた超高真空SEMとしては，小型の分子線エピタキシ（MBE）装置に電界放出型電子銃を搭載したものや[1]，インレンズ型のSEM装置の試料室を超高真空化したものがある[2]．前者では試料周りに広い空間を確保できるので，MBE成長のその場観察や他の分析手法との組合せが容易である．しかし，高分解能な観察を可能にするため，装置全体を除振台に搭載し，かつ剛性の高い試料ステージを用いる必要がある．また，2次電子検出器として電子銃の鏡筒の外に設置するE-T検出器（2.1.2項参照）を用いるため，試料を加熱する場合，熱輻射による光がノイズになるので，2次電子像で直接表面を観察できるのは1000℃付近が限度である．

一方，インレンズ型のSEMは，透過電子顕微鏡（TEM）と同じ試料ホルダを用いるので，試料サイズやその場観察にはTEMと同様な制約を受ける．2次電子検出には鏡筒内に組み込まれた検出器を用いるため，試料加熱の影響を受けにくい．最近は，静電界磁界複合型の対物レンズを搭載したSEM[3]もあるので，インレンズ検出器の利点を生かしたその場観察を行うことも可能になった．特に，このタイプのSEMでは超低速（100～500 eV）の集束電子線を容易に用いることができるので，表面構造に対して高い感度が得られるものと期待できる．

(2)　原子ステップ像

原子ステップの2次電子コントラストは，原子スケールの形状効果によって生じている．すなわち，ステップ段差面に対する電子線の入射方向，および検出器が置かれている方向によって，像の明暗が生じる[1),4)]．これらの効果はマクロな段差面の場合とまったく同じである．

図2.2.23に，原子ステップの2次電子像の例として，MBEで成長したGaAs(001)面の像を示す[5]．写真の上半分には暗いライン，下半分には明るいラインが見られる．これらはGaAs(001)

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 188

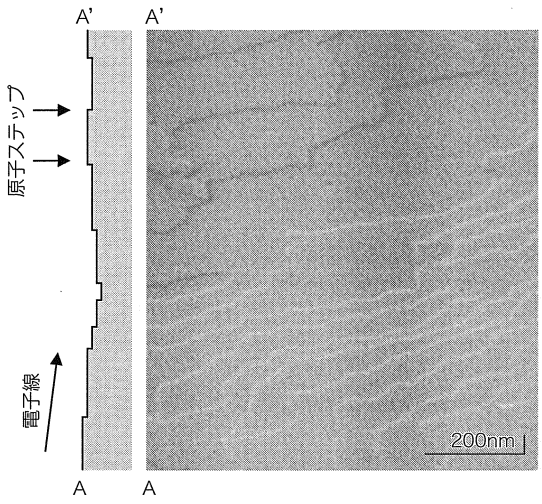


図 2.2.23　GaAs(001)表面の原子ステップ像（加速電圧 25 kV, 入射角～80°）．左は A-A' 断面の模式図

面の1層分（0.28 nm）の原子ステップである．明像と暗像が現れる理由は，原子ステップの段差面に対する電子線の入射の仕方が逆になっているからである．図の左に模式的に示したように，写真の表面は中央部が一番低く，上下どちらの方向にも1段ずつ原子ステップの階段が上がっている．電子線は，表面に対する視射角 10° で写真の下方向から上方向に向かって入射した．したがって，写真の下半分では電子線は原子ステップの階段を下る方向に，上半分では原子ステップの階段を上る方向に進む．原子ステップ像は，前者が明像，後者が暗像となる．原子ステップが存在する場合，テラス面とはステップ段差面が存在する分だけ2次電子強度が異なるはずである．

図 2.2.23 の結果は，ステップ段差面が電子線の前方散乱の方向にあるときは2次電子の放出強度がテラス面よりも高く，逆に後方散乱の方向にあるときは，テラス面よりも低いことを意味している[1]．

ステップの段差面に対する検出器の位置に関しても，マクロな場合と同様に考えることができ，電子線の入射方向にほぼ平行な原子ステップの場合，原子ステップの段差面が2次電子検出器の方向を向いていると明像，段差面が2次電子検出器と逆方向を向いていれば暗像となる．これは，ステップ段差面から放出される2次電子の捕集効率が，ステップ段差面に対する検出器の方向によって異なることによる[4]．

原子ステップの段差面は，高さ方向には原子1，2個分しかないにもかかわらず，数 nm の径の電子線を用いても像形成に十分な形状効果が得られる．ビーム径の中に原子ステップ段差面が占める面積は数%以下のオーダーである．したがって，わずかな強度変化で原子ステップ像を形成する必要があるため，2次電子強度を高くするのが望ましい．1 keV 程度の低加速の電子線を用いて2次電子収率を高めるか，高加速で大電流の電子線を斜入射で用いることにより，良質の像を得ることができる．

(3)　表面再構成構造

結晶表面の再構成構造は，最表面の1ないし2原子層の配列が結晶内部の原子配列とは異なる構造で，表面原子の未結合手（ダングリングボンド）の存在によるエネルギー損失を最少化するように，未結合手の再構成が生じる結果，形成されるものである．Si(111)表面は，超高真空中で 860℃ 付近にある相転移温度以下において，結晶中原子の並びの7倍の周期を持った 7×7 再構成構造を取る．この 7×7 再構成構造は，相転移温度よりも高温側から温度を下げていった場合，原子ステップ端から核生成が生じる．この 7×7 相は正三角形のドメインを形成する．

図 2.2.24 に，相転移開始温度より 3℃ 低い温度に保持した Si(111)表面の SEM 像を示す．明るい三角形の領域が 7×7 相のドメイン，暗い領域が 1×1 相のドメインである[6]．この温度では，7×7 相の歪エネルギーのため，表面全体が相

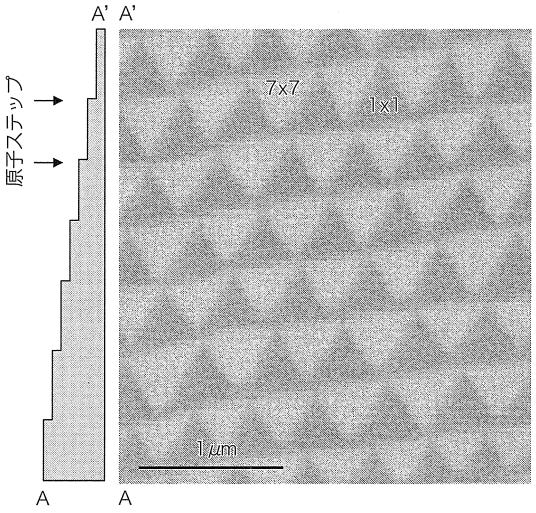


図 2.2.24　Si(111)表面の 7×7, 1×1 ドメイン像（加速電圧 25 kV, 入射角 60° 傾斜補正済）．左は A-A′ 断面の模式図

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 189

転移せず，1×1相が共存する．歪エネルギーの関係で，原子ステップの間隔が約400 nmのとき，長時間のアニール後，この写真のように7×7相と1×1相が同面積でタイル状に表面を埋め尽くすのである[6]．

このような再構成構造に関係する2次電子コントラストは，低エネルギーの2次電子をうまくとらえないと得られない．一般に，E-T型検出器は10 kVの電圧で2次電子を引き込んでいるため，低速の2次電子を完全にとらえていると考えられているが，これは必ずしも正しくない．強い引き込み電界だけでは，低速の2次電子の軌道を制御するのが難しく，図2.2.24のような像を得るには，検出器や他の構造物の配置を最適化する必要がある．

表面に異種元素を吸着させた場合に現れる再構成構造の観察は，元素種にもよるが，一般的により容易である．例えば，Auを吸着させたSi(111)表面に形成される5×2構造などがある．SEM像でこのような再構成構造のドメインが観察できるのは，再構成領域の電子構造が周囲とは異なり，電子の状態密度や局所的な仕事関数が変化するためと考えられる．表面のバンド構造の曲がりも関係しているといわれている[7]．

一方，表面の電子構造とは別の原因で現れるコントラストもある．**図2.2.25**は，Si(001)2×1表面のSEM像である[8]．Si(001)表面は，超高真空中で最表面のSi原子がダイマー（二量体）を形成し，2×1再構成構造を取る．(001)面の結合手の方向は，1原子層（0.14 nm）ごとに90°回転するので，原子ステップごとに2×1構造と1×2構造が交互に現れる．これらは同じダイマー構造の向きだけが異なるものである．SEM像には，2×1，1×2ダブルドメイン構造が反映されており，一方のドメインが明像，他方が暗像になっている．また，原子ステップには，ダイマー列に平行なS_Aステップと，ダイマー列に垂直なS_Bステップが交互に現れ，S_Aステップの方が直線的である．これらのステップはドメインの境界となっており，SEM像には両ステップの形状の違いが現れている．

ドメインコントラストは，検出器に対するダイマー列の方向によって変化する[8]．電子線を試料表面に垂直に入射させ，試料を面内回転させて，ダブルドメインコントラストの変化を調べた結果，コントラストは45°の回転で消失し，90°の回転により反転することがわかった．ダイマー列の方向が検出器に平行な場合が明像，検出器と垂直な場合が暗像となる．

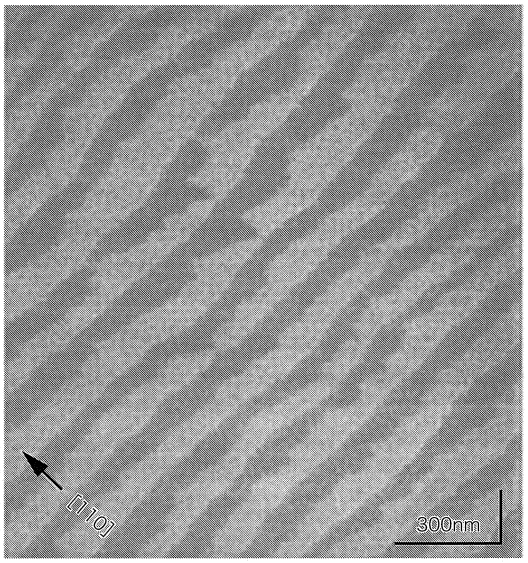


図2.2.25　Si(001)表面の2×1，1×2ドメイン像(加速電圧25 kV，入射角60°)

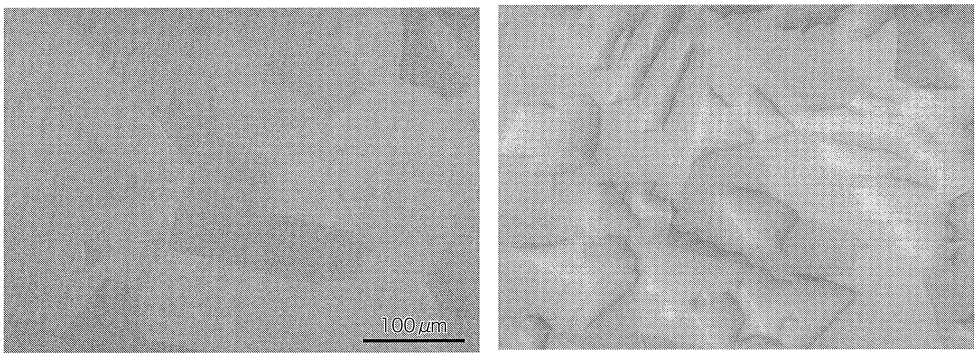
2×1構造と1×2構造のコントラストは，形状的な原因で生じていることは明らかである．ダイマー構造を表面すれすれに眺めると，ダイマー列に平行な場合の方が，ダイマー列の“側面”が多く見える．この場合，原子ステップコントラスト同様，エッジ効果によりダイマー列の両“側面”が明るく見える．一方，ダイマー列に垂直な方向から眺めると，検出器側を向いている面が明，反対側が暗となり，相殺し合うことになる．これが，2×1，1×2コントラストの成因と考えている．

なお，高速電子線回折が生じる斜入射条件では，回折電子の強度に応じて，2次電子像や吸収電流像の2×1，1×2ダブルドメインコントラストが変化することが報告されている[9]．電子線回折が生ずる条件下では，上記の形状効果だけでなく，回折電子，2次電子，吸収電子の3者の強度関係もコントラストに影響する要因となる．

(4)　グラフェンの偏析過程

炭素原子の蜂の巣格子からなるグラフェンは，単原子層物質の代表である．グラフェンは，炭素をドープしたニッケルを900℃以上の高温から温度を徐々に下げると，溶け込んでいた炭素原子がニッケル表面に偏析し，形成されることが知られている[10]．そのグラフェン形成過程をSEM中で

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 190



(a) 成長前のNi表面　　(b) 表面に偏析直後

図 2.2.26　多結晶 Ni 上の単層グラフェン像（加速電圧 1.5 kV, 入射角 0°）

の試料加熱により観察することができる[11]．

図 2.2.26 は，炭素を溶け込ませた多結晶ニッケルを，SEM 中で 800℃ 程度の温度に保つことにより，単層グラフェンが形成される過程を観察したものである．500℃ 以上の高温観察では，単層グラフェンのエッジの 2 次電子コントラストが非常に鮮明になる．このため，単層グラフェンとニッケルの結晶粒とを区別することができる．ここで，図(a)は偏析前の表面で，ニッケル結晶粒コントラストだけが見えている．図(b)は単層グラフェンが表面に偏析した直後である．2 次電子像の陰影効果により，グラフェンエッジがあたかも立体的な段差を持つように見えていることがわかる．

注意深く見ると，写真上で上方および右側を向いたグラフェンエッジが暗く見え，下方および左側を向いたエッジが明るくなっている．このようなコントラストは，原子ステップのコントラストと同じで，段差面に対する電子線の入射方向や，2 次電子の捕集効率が段差面の方向によって変化することに起因するものである．ここでは，電子線は垂直入射，2 次電子の検出は対物レンズ内のインレンズ検出器を用いているので，主に 2 次電子の捕集効率の異方性によるコントラスト変化と考えられる．

グラフェンのエッジコントラストは半導体表面の原子ステップコントラストよりはるかに鮮明であり，低倍率の SEM 像でも十分に識別できるものである．さらに，試料に用いたニッケル箔は特別な研磨を行っていないもので，表面にはマクロなスケールの凹凸があるにもかかわらず，単層グラフェンが観察できている．この特異なコントラストの成因はまだ明らかではないが，実用的には mm オーダーの広範囲においてグラフェンエッジの観察を行うことができる．

【文 献（2.2.5）】

1) Y. Homma, M. Tomita and T. Hayashi: Surf. Sci. 258, 147 (1991)
2) A. Endo and S. Ino: Surf. Sci. 293, 165 (1993)
3) H. Jaksch and J. P. Martin: Fresenius Anal. Chem. 353, 378 (1995)
4) Y. Homma, M. Tomita and T. Hayashi: Ultramicroscopy 52, 187 (1993)
5) Y. Homma, J. Osaka and N. Inoue: Surf. Sci. 357-358, 441 (1996)
6) H. Hibino, Y. Homma and T. Ogino: Phys. Rev. B 58, R 7500 (1998)
7) A. Endo and S. Ino: Surf. Sci. 346, 40 (1996)
8) Y. Homma, M. Suzuki and M. Tomita: Appl. Phys. Lett. 62, 3276 (1993)
9) H. Watanabe, M. Ichikawa and T. Kawamura: Appl. Phys. Lett. 78, 1255 (2001)
10) J. C. Shelton, H. R. Patil and J. M. Blakely: Surf. Sci. 43, 493 (1974)
11) K. Takahashi, K. Yamada, H. Kato, H. Hibino and Y. Homma: Surf. Sci. 606, 728 (2012)

（本間　芳和）

2.2.6　3D 立体構造直視顕微鏡

最近の電子顕微鏡は分解能が高くなり，原子像が見えるが，規則的な原子配列の二次元的な投影像を見ているだけで，立体的な原子配置は直接はわからないし，ドーパントのように規則的に並んでいない原子の周りの構造はわからない．本項では，光電子の角度分布における円二色性という現象を利用して，特定原子の周りの原子配列の立体写真を直接撮影できる手法について紹介する[1)]．以下に，測定装置，測定原理，測定例，およびその表示の仕方を説明する．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 191

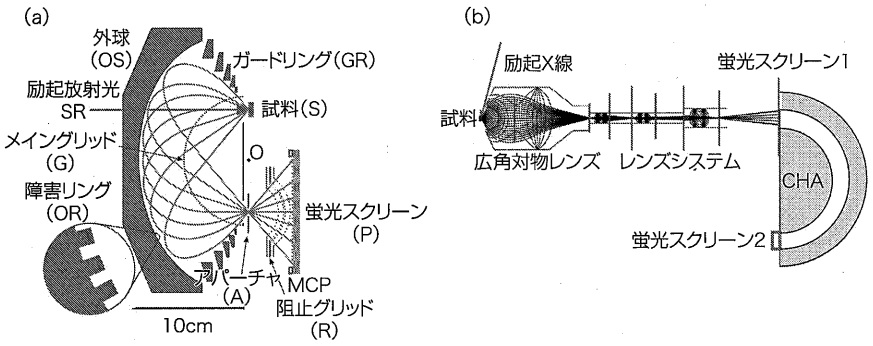


図 2.2.27　(a) 二次元表示型球面鏡分析器 DIANA, (b) 二次元表示型楕円メッシュ分析器 DELMA の概念図

(1)　二次元表示型球面鏡分析器と二次元表示型回転楕円面メッシュ分析器

「二次元表示型球面鏡分析器（DIANA：display-type spherical mirror analyzer）」[2]（図 2.2.27 (a)）は，独自に開発されたもので，±60°（1 πsr）という広い立体角で放出光電子の二次元角度分布を歪みなく表示することができる．通常の分析器よりも立体角の比だけ効率が高く，数千倍になっている．メイングリッドは接地してあり，試料から出た電子はメイングリッドまで直線軌道を描く．メイングリッドを通過すると，外球および障害リングにかけてある負の電位による電場で反射されて，出口のアパーチャ A に集束する．それぞれの障害リング電極の内面は球面であって，その半径に応じた電圧がかけてある．構造は一見複雑だが，この間の電場は単純な球対称電場になっている．ガードリングは，端の電場が球対称からずれるのを防ぐためのものである．球対称電場による中心力を受けるため，この中での電子の軌道は，ケプラーの法則に従う楕円軌道になっている．アパーチャ A を通り抜けた電子のうち，阻止グリッドを通過したものは，2 枚のマイクロチャネルプレート（MCP）で増幅され，蛍光板で光のパルスとなって観測される．蛍光板で光るパルスの数および位置は，真空の外から CCD カメラシステムを用いて測定される．

試料から出たときの方向とアパーチャに入る方向が厳密に等しく平行であり，スクリーン上の像がまったく歪んでいないのがこの分析器の大きな特徴である．試料からどの角度に出た電子も A に厳密に収束するため，角度範囲をいくらでも大きくとることができる．入手可能な MCP の大きさと阻止グリッドの半径との兼ね合いで検出角度範囲が決められていて，通常は，±60°程度である．

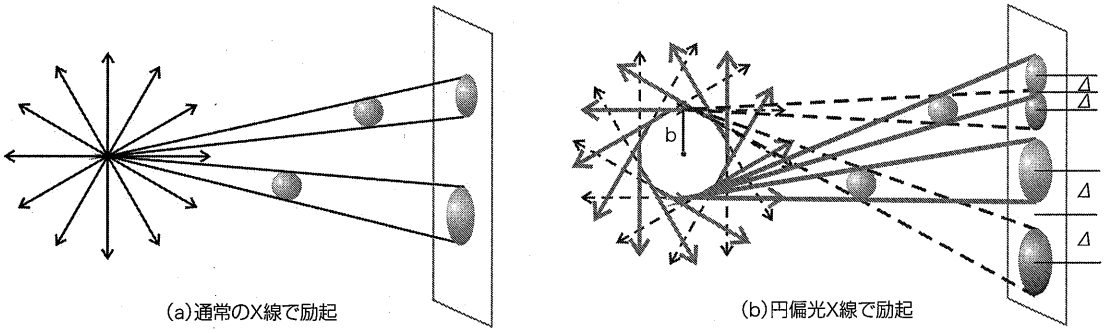
障害リングの先端を結ぶ曲線は，分析器を通るパスエネルギーを E_p とすると，それより 0.05% 高い運動エネルギーを持つ電子の軌道の包絡線になっており，エネルギーが E_p より 0.05% 以上高いものの軌跡をさえぎる役目を持っている．阻止グリッドには E_p より 0.05% 程度小さいエネルギー以下の電子を阻止するような電圧をかけるので，この二つの役割により，E_p±0.05% のエネルギーの粒子だけの角度分布パターンを得ることができる．

この分析器は，光電子の角度分布を一度に表示することができるため，次項に述べる原子配列の立体写真などを直接撮影できるというメリットがあるが，拡大率が 1：1 であるため，微小試料の測定ができなかったり，エネルギー分解能があまり高くないといった問題があった．そこで，微小領域からの立体写真撮影を可能にする新しい光電子顕微鏡「二次元表示型回転楕円面メッシュ分析器（DELMA：display-type ellipsoidal mesh analyzer）」[3),4)]（図 2.2.27(b)）が開発された．その実現のため，楕円メッシュを使用した「広角対物レンズ」[5)]が発明され，さらにレンズシステムを追加して，蛍光スクリーン 1 に拡大像を表示し，その拡大像の中の着目する微小領域からだけの解析ができるようにされた．後ろに半球型分析器 CHA が付いているため，一次元の測定を，角度を変えて繰り返すことで，エネルギー分解能の高い二次元測定も可能になっている．

(2)　立体原子写真の撮影と原理

物体が立体的に配列しているとき，それぞれの物体を左右の目で見ると，観測者から物体までの距離によって左右の目で見る角度が少し違うが，その角度のずれを視差角という．本システムで

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 192



(a)通常のX線で励起　　(b)円偏光X線で励起

図 2.2.28　X線で励起された光電子の広がり方の概念図

は，その視差角の大小によって物体までの遠近を判断することができる．左右の目で見た像の中の物体の位置は，視差角の分だけずれており，それらの1組の像を並べたものが立体写真である．それぞれの写真を左右それぞれの目で見ることにより，もとの立体配置を三次元的に認識することができる．

立体原子写真の撮影には，「円偏光X線で励起された光電子角度分布における前方散乱ピークの回転」[6]という現象が利用されている．X線で励起された光電子の角度分布の概念図を，図2.2.28に示す．X線を原子に照射して飛び出した光電子は，真空中に出て行く過程で周りの原子によって散乱され，その運動エネルギーが数百eV以上のときには，光電子を放出した原子と散乱原子を結ぶ方向に前方収束ピークという強いピークが現れる．普通のX線によって励起されたときには，原子の中心からまっすぐ拡がるように飛び出すために，図2.2.28(a)のように散乱原子の投影像がスクリーンに現れるが，電場が回転している円偏光X線を試料に照射すると，その回転の角運動量をもらって光電子も回転するため，前方収束ピークは，図(b)のように円偏光の電場の回転の向きにΔだけ回転する[6]．角運動量とは，図(b)で「"b"と表示されている中心から軌道までの距離」と「運動量」の積であるから，角運動量がゼロでないときには"b"はゼロではあり得ず，中心からある一定の半径"b"だけ離れたところから飛び出すために，このようなシフトが起きるのである．

右回りと左回りの円偏光X線によって励起された時の，スクリーンに映る像の位置のずれは，原子の両側にbだけ離れたところにある両目から周りの原子を見たときの視差角とまったく同じになっている．したがって，円偏光X線を照射して出てきた電子の角度分布を二次元的に測定すると，光電子を出した原子から周りを見た時の立体写真が撮れるのである．

(3)　立体原子写真の例と3DSによる表示

これら二つの角度分布パターンを左右それぞれの目で見ると，原子の世界が立体的に体験できて大変楽しい．しかし，左右それぞれの目でそれぞれの写真を見ることができる人は数%しかいないため，これまでは多くの人に楽しんでもらうことができなかった．最近，三次元表示できるポータブルゲーム機（ニンテンドー3DS：ニンテンドー3DSは任天堂の商標）が発売されたため（図2.2.29(f)），安価な装置で，誰でも余り小さくない画面で，メガネなしで簡単に立体視することができるようになった．この装置で表示できる形式のファイルは，大学のホームページhttp://mswebs.naist.jp/LABs/daimon/index-j.html に置かれている．これにより，ニンテンドー3DSを持っている人なら，日本だけでなく世界中の人がダウンロードして，原子の世界を立体的に体験することが可能になっている．

立体写真の具体例として，InP結晶の中の原子の立体写真を紹介する[7]．測定はSPring-8のBL 25SUで行われた．図2.2.29(a)，(b)は，In原子（図(e)中央のO印）から隣のP原子（A）の方を見た原子配列の立体写真である．また図(c)，(d)は，P原子（A）から隣のIn原子（A′）の方を見た原子配列の立体写真である．図(e)のOから見たB，C原子の位置と，AのP原子から見たB′，C′原子の位置は同じであるが，中心に見える原子までの距離が，Inから見た場合よりPから見た場合の方が長くなっていることが実感される．こうして，自分があたかも一つの原子になったかのように，自分の周りのPやIn原子の配列

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 193

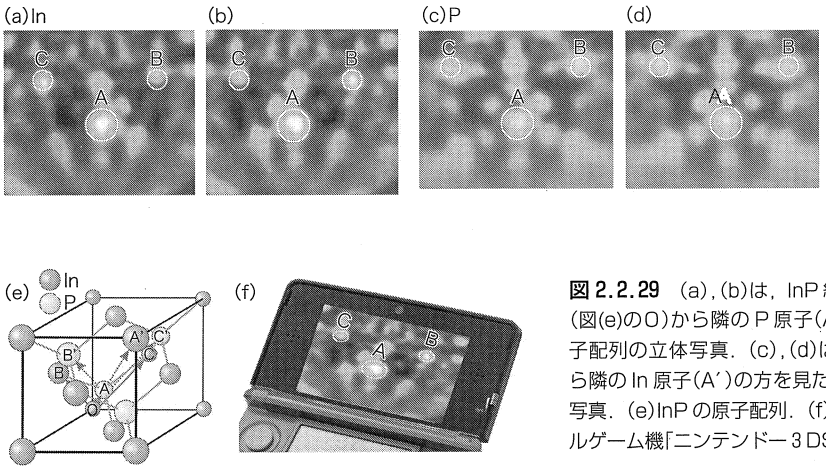


図 2.2.29　(a), (b)は，InP 結晶中の In 原子(図(e)の○)から隣の P 原子(A)の方を見た原子配列の立体写真．(c), (d)は，P 原子(A)から隣の In 原子(A′)の方を見た原子配列の立体写真．(e)InP の原子配列．(f)は 3 D ポータブルゲーム機「ニンテンドー 3 DS」

を立体的に直視することが出来るようになった．

(4)　立体原子写真の今後の展開

この立体原子写真で見える構造は，分析器で選んだ特定の原子の周りの構造である．一般に，原子の種類が違えば内殻準位のエネルギーは異なるので，エネルギー選別によって原子を特定することができる．また，同じ元素でも，環境の違う原子は内殻準位が微妙にシフトしているため，区別して解析することができる．

この方法は「回折」ではなくて「投影型立体写真」なので，周期構造は必要なく，原理的には分子 1 個でも観測可能である．周期を持たないものでも，表面に同じ向きに吸着した分子などは，分子の構造がそのまま解析できる．結晶中に不純物としてドープされた原子の周りの構造などはこの手法が最適な例である．ダイヤモンドにホウ素をドープすると超伝導になるが，その解析はこの手法で行われた[8]．現在は 1 枚の画像の測定に早い場合でも数十秒かかっているが，円偏光の強度が強くなって回転の向きも高速で変化することができるようになれば，左右の像を 30 分の 1 秒程度で交互に分析器の蛍光板に映すことができるようになる．それに同期して表示すれば，テレビの速さ程度の実時間測定も可能になるであろう．

【文 献 (2.2.6)】

1) H. Daimon : Phys. Rev. Lett. 86, 2034 (2001)
2) H. Daimon : Rev. Sci. Instrum. 59, 545 (1988)
3) K. Goto, H. Matsuda, M. Hashimoto, H. Nojiri, C. Sakai, F. Matsui , H. Daimon, L. Tóth, T. Matsushita : e-J. Surf. Sci. Nanotech. 9, 311 (2011)
4) L. Toth, K. Goto, H. Matsuda, F. Matsui, H. Daimon : Nucl. Inst. Meth. Phys. Research Sec. A 648, S 58 (2011)
5) H. Matsuda, H. Daimon, M. Kato and M. Kudo : Phys. Rev. E 71, 066503 (2005)
6) H. Daimon, T. Nakatani, S. Imada, S. Suga, Y. Kagoshima and T. Miyahara : Jpn. J. Appl. Phys., 32 Part 2 (10 A), L 1480 (1993)
7) T. Matsumoto, F. Matsui , T. Matsushita, K. Goto, Y. Kato, H. Daimon : e-J. Surf. Sci. Nanotech. 7, 181-185 (2009)
8) Y. Kato, F. Matsui, T. Shimizu, H. Daimon, T. Matsushita, F. Z. Guo and T. Tsuno : Appl. Phys. Lett. 91, 251914 (2007)

（大門　寛）

2.3　走査プローブ顕微鏡

2.3.1　走査プローブ顕微鏡(SPM)の概要

(1)　概念

1981 年に IBM チューリッヒのビニッヒとローラーによって発明された走査(型)トンネル顕微鏡(STM)は，鋭くとがった突起を持つ小さな金属探針（プローブ）を試料表面に近づけて，探針－試料間にトンネル電圧 V_T を掛けてトンネル電流 I_T を測定しながら，近接場で走査する顕微鏡であった[1]．他方，1985 年にビニッヒとスタンフォード大学のクウェートらによって発明された原子間力顕微鏡（AFM）は，小さなテコ先端突起（プローブ）と試料表面間で働く原子間力によるテコのたわみを測定しながら，近接場で走査する顕微鏡であった[2]．STM と AFM の発明により，図 2.3.1 のような小さなプローブを近接場で試料

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 194

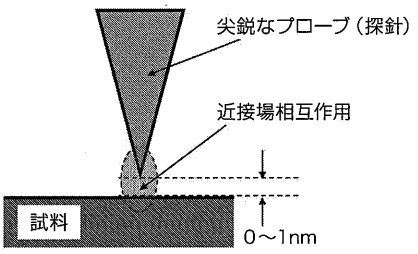


図2.3.1　走査プローブ顕微鏡の概念図

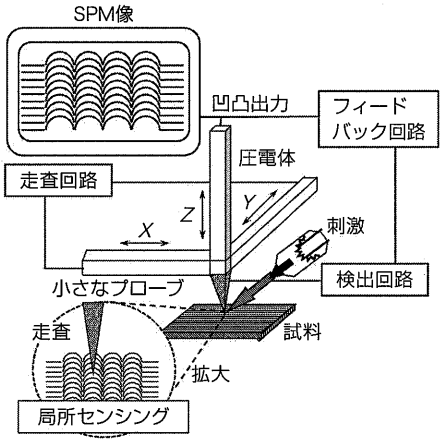


図2.3.2　走査プローブ顕微鏡システム

表面に沿って走査するレンズを使わない走査(型)プローブ顕微鏡（SPM）の概念が構築された[3]．原子の三次元座標 $r(x, y, z)$ を原子分解能で測定可能な三次元原子分解能顕微鏡，つまり真の原子分解能顕微鏡としては，SPMの概念に基づいたSTMやAFMがある．代表的なSPMとしては，原子分解能は得られていないが，光の波長限界を超えた走査近接場顕微鏡（SNOMまたはNSOM）などもあるが，これについては，2.6節「光を利用した分析法・顕微鏡法」で紹介される．

走査プローブ顕微鏡（SPM）システムでは，図2.3.2に示すように，局所的な刺激（STMの場合はトンネル電圧，AFMの場合はテコと試料間に働く原子間力）に対する近接場での局所応答(STMの場合はトンネル電流，AFMの場合は原子間力によるテコの変位）を小さなプローブで近接場検出して，局所応答の検出量が一定になるように探針先端（プローブ）と試料表面間の距離 Z を Z 方向の圧電体でフィードバック制御しながら，走査回路でプローブを試料表面に沿って XY 走査(ラスタ走査)して，Z 方向の圧電体のフィードバック電圧をラスタ走査に対して表示することにより，凹凸像を得る．他方，Z フィードバックが弱い高さ一定像の場合は，測定量（STMの場合はトンネル電流）の変化が画像化される．空間分解能は，刺激や応答の局所性や相互作用の強さや距離依存性などに依存して，後述するように，小さなプローブ先端の鋭さ（先端曲率半径 R），近接場の程度（探針－試料間距離 Z），信号雑音比（S/N）や，近接場相互作用の距離依存性（減衰距離 L）などで決まる．

三次元原子分解能を有するSTMやAFMでは，表面の1個の原子の三次元座標の測定は容易だが，逆に，TEMのように試料内部を見ることは非常に難しい．

(2)　走査プローブ顕微鏡の分解能の考え方

信号（S）雑音（N）比を $S/N \equiv k$ と定義すると，SPMのプローブによる測定量 B の変化 δB の検出可能な最小の測定量 $\delta B \equiv B/k$，すなわち，ノイズレベルが定義できる．次に，SPMの測定量 B が $B \propto \exp(-Z/L)$ とプローブ先端と試料表面間の垂直距離 Z に指数関数的に依存すると仮定する．ここで，L は距離 Z での測定量 B の「(実効的）減衰距離」である．この場合，微少変化 δB に対応する距離 Z の変化 δZ は，

$$\delta B \fallingdotseq \left|\frac{\partial B}{\partial Z}\right| \delta Z = \frac{B}{L}\delta Z$$

だから，

$$\frac{\delta Z}{L} \fallingdotseq \frac{\delta B}{B} \fallingdotseq \frac{1}{k} \text{ より，} \delta Z \fallingdotseq \frac{L}{k}$$

となる．つまり，Z フィードバック回路を用いてSPMのプローブを上下することにより，測定量 B の変化を δB 以内に制御可能であり，その時の距離 Z の変化は δZ 以下となる．以上の議論に沿って垂直分解能を定義すれば，垂直分解能は，

$$\delta Z \fallingdotseq \frac{L}{k}$$

となる．

プローブ先端の曲率半径 R がプローブ先端と試料表面の距離 Z よりも十分大きい $R \gg Z$ の図2.3.3(a)の一次元モデルの場合，プローブで測定する試料表面の位置ズレで水平分解能 δX を近似的に定義できる．ここで，$g \fallingdotseq Z + \delta Z$ なので，最大位置ズレ δX は水平分解能 $\delta X = R\sin\theta$ と $g - Z \fallingdotseq \delta Z = R - R\cos\theta$ より，水平分解能 δX は，

$$\delta X \fallingdotseq \left(R^2 - (R - \delta Z)^2\right)^{1/2} \fallingdotseq (2R \times \delta Z)^{1/2}$$

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 195

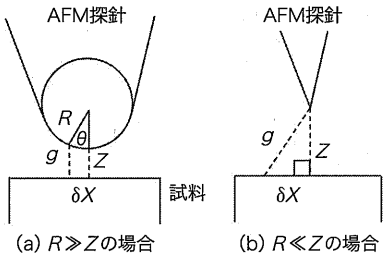


図 2.3.3　曲率半径 R を持つプローブ先端と試料表面との距離 Z の SPM の水平分解能 δX の一次元モデル

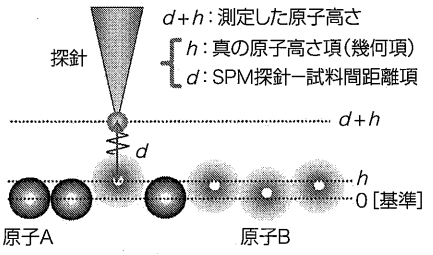


図 2.3.4　SPM で測定する原子凹凸の定義

で与えられる．

他方，プローブ先端の曲率半径 R がプローブ先端と試料表面の距離 Z よりも十分小さい $R \ll Z$ の図 2.3.3(b)の一次元モデルの場合も，プローブで測定する試料表面の位置ズレで水平分解能 δX を近似的に定義できる．この場合の最大位置ズレ δX は，$g \fallingdotseq Z + \delta Z$ を与える垂直分解能 δZ で近似的に決まるので，水平分解能 δX は，

$$\delta X \fallingdotseq (g - Z^2)^{1/2} \fallingdotseq (2Z \times \delta Z)^{1/2} \qquad (Z \gg \delta Z)$$

で与えられる．

つまり，距離 $Z = 1$ nm の測定で垂直分解能 $\delta Z = 0.01$ nm（$= 10$ pm）が実現すれば，SPM の水平分解能は $\delta X \fallingdotseq 0.14$ nm となり，SPM の種類によらず常に原子分解能が得られる．ただし $R \ll Z = 1$ nm の条件より，プローブ先端は原子 1 個で，曲率半径は原子の半径 $R \fallingdotseq 0.1$ nm 程度であること(単原子観察)が必要となる．したがって，SPM で水平（面内）方向でも原子分解能を達成するには，垂直分解能 $\delta Z = 0.01$ nm（$= 10$ pm）が条件となる．この場合，原子分解能観察の達成には，①小さな曲率半径 R の実現（$R \ll Z$），②小さい測定距離 Z の実現と，$\delta Z \fallingdotseq L/k$ より③短い減衰距離 L の実現，④大きな S/N 比 k の実現が必要条件となる．なお，減衰距離が短くなると，自然にプローブ先端の原子 1 個による観察（単原子観察）が可能となる．最小のプローブは 1 個の原子でできたプローブであり，1 個の原子による単原子観察が，真の原子分解能を持つ極限分解能の SPM を実現する．したがって，①～④が SPM で真の原子分解能を得るための条件（単原子観察条件）である．

以上のように，SPM では，垂直分解能が水平分解能を決めている．また，垂直分解能は，信号雑音比 k と測定量の（実効的）減衰距離 L で決まる．つまり，信号雑音比を良くすれば垂直分解能，したがって，水平分解能も良くなる．また，測定量の（実効的）減衰距離が短くなる．つまり，測定量の距離依存性が強くなれば垂直・水平分解能が良くなる．測定量 B が $B \propto 1/Z^n$ のような逆べき乗の場合は，微分すれば距離依存性が強くなり，分解能が良くなる．AFM で，ポテンシャルよりも原子間力，原子間力よりも原子間力の微分測定で高い分解能が得られるのは，測定量 B が逆べき乗に近いからである．

(3)　SPM で測定する原子凹凸

SPM で測定する原子凹凸は，図 2.3.4 に示すように，一般に，測定対象となる特定の原子の真の原子高さ h(幾何項)と探針先端の原子と特定の原子との距離 d(SPM 探針-試料間距離項)の和 $z = d + h$ で表される．原子の真の原子高さ h(幾何項)は SPM の種類によらず同一であるが，SPM 探針ー試料間距離 d は，SPM の種類により，刺激や測定する応答の種類が異なるため，STM と AFM で異なる．

トンネル電流を測定する STM では，SPM 探針-試料間距離 d はトンネルギャップ項となり，このギャップ d がトンネル電流の大きさを決める．また，トンネル電流の大きさは，局所状態密度(LDOS)に比例する．その結果，試料側に負のトンネル電圧を印加すると，試料側の電子が詰まった状態(filled states)から電子が探針にトンネルする．他方，試料側に正のトンネル電圧を印加すると，試料側の電子が居ない状態(empty states)に探針から電子がトンネルする．したがって，STM 探針-試料間距離 d は，トンネル電圧の正負や大きさに強く依存する．また，絶縁体の場合，電子が詰まった状態も空いた状態もない状態密度ゼロのバンドギャップのみが関与する小さいトンネル電圧では，トンネル電流が流れないので，フィー

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 196

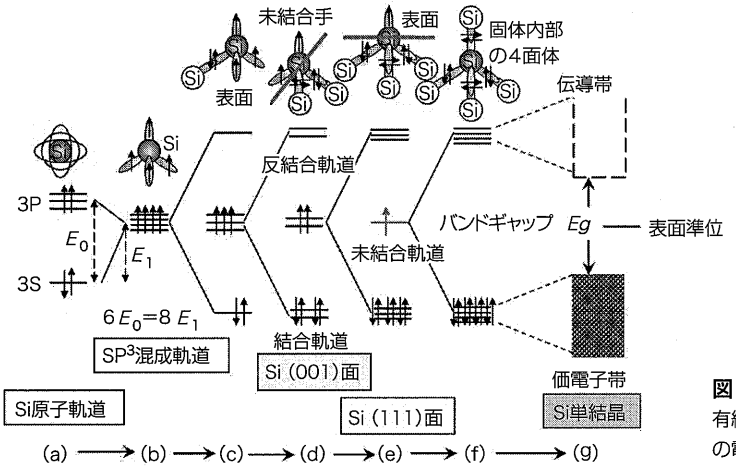


図 2.3.5　Si 原子同士が共有結合して単結晶を作るまでの電子軌道の変化

ドバック回路により探針先端原子は試料表面原子に押しつけられ d が負となり，クラッシュする．

他方，原子間力を測定する AFM では，SPM 探針-試料間距離 d は原子間力ギャップ項となり，このギャップ d が原子間力の強さを決める．探針ー試料間に働く原子間力には，静電気力やファンデルワールス力のような原子分解能に寄与しない長距離力と，共有結合力やイオン結合力や金属結合力のような化学結合力と呼ばれる原子分解能に寄与する短距離力が含まれる．AFM 探針-試料間距離 d を原子レベルで決める因子は短距離力である化学結合力で，長距離力は原子間力としては寄与するが原子レベルでは変化しない．したがって，AFM 原子分解能は探針-試料間の化学結合効果に依存するため，共有結合力や，イオン結合力や金属結合力のように異なる化学結合力では探針-試料間距離依存性が異なり，観測量や凹凸の大きさに物質依存性や探針依存性が強く現れる．

なお，詳細は省くが，原子分解能が得られる探針-試料間距離 Z は，STM よりも AFM のほうが約 3 Å 小さく[4]，しかも近づけすぎると，引力が斥力に変わる問題点があり，原子凹凸の測定は難しい．そのため，最近は，測定量を一定にフィードバックする凹凸測定よりも，測定量自体のマッピングが行われている．また，マッピングには色々と利点があることが判明して，二次元 (X, Z) や三次元 (X, Y, Z) マッピングが行われている．さらに，トンネル電流に基づく STM 測定と原子間力に基づく AFM 測定の物性量や機能の相違が明らかになってきたので，STM と AFM の複合化[5]や多次元マッピング[6]も進みつつある．

(4)　表面原子の緩和や再構成構造

結晶を構成する原子間の化学結合が切れる表面は，バルクに比べてエネルギーが高くなる．その結果，高くなった表面のエネルギーを下げるために，表面の構造がバルクと異なってくる．例えば，金属では表面原子の緩和が起こる．イオン結晶では，この緩和の大きさが陽イオンと陰イオンで異なるためランプリングが起こる．共有結合する半導体では，図 2.3.5 に示すように，未結合手（ダングリングボンド）のエネルギーがバンドギャップ中に高いエネルギーの表面準位を作るので，ダングリングボンドの数を減らすように表面再構成する．

図 2.3.6 の Si(111)7×7 は，最も著名な再構成で，7×7=49 個のダングリングボンドが，アドアトム（adatom）が持つ 12 個，レストアトム（rest atom）が持つ 6 個とコーナーホール（corner hole）が持つ 1 個の 12+6+1=19 個にまで減っている．

SPM は，探針先端と試料表面の近接場相互作用を測定する顕微鏡である．原子分解能の STM や AFM では，最表面原子を見る顕微鏡となる．したがって，表面が原子・分子レベルで規整された試料を作成する必要がある．また，近接場相互作用を測定する顕微鏡である SPM，特に原子分解能を有する STM や AFM では，探針先端と試料表面の距離 Z が数 Å となり，数 pm の距離変化で，原子や分子が動いたり，探針先端や試料表面が壊れたりする．したがって，精密な距離制御と，試料と基板との強い安定な結合が高分解能測定には必須となる．もちろん，相互作用を制御す

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 197

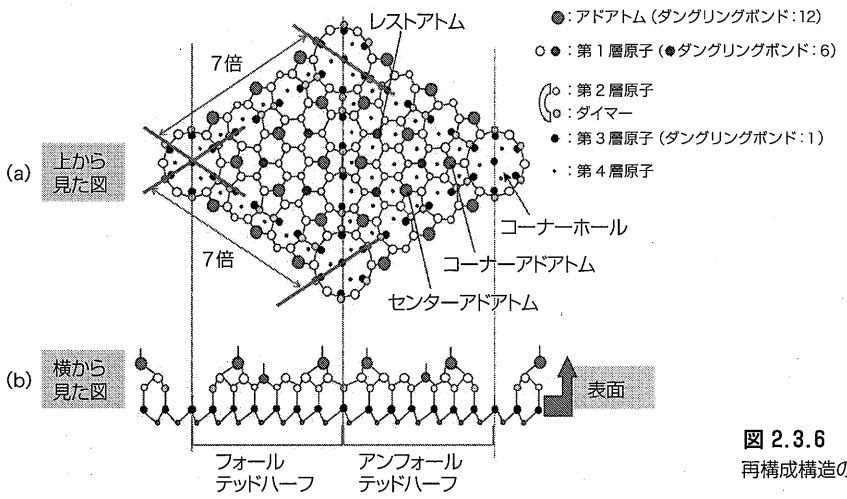


図 2.3.6　Si(111)7×7
再構成構造のモデル

るために，探針先端を原子や分子やイオンで修飾することも非常に重要である[7),8)]．

(5)　原子分解能のSTMとAFMの機能

STMやAFMには，原子を見るだけでなく，原子レベルのさまざまな機能がある[9)]．例えば，トンネル電流を測定するSTMでは，電子物性である局所電子状態密度（LDOS）を測定できる．また，水平原子操作や垂直原子操作で原子文字が描ける．さらに，エネルギーを保存しないトンネル電流（非弾性トンネル電流：IETS）を使って，非弾性トンネル（STM-IETS）による同位体識別（振動分光）や単分子化学反応を誘起できる．他方，原子間に働く化学結合力（原子間力）を測定するAFMでは，力学物性である原子間力やポテンシャルが測定できる．また，交換型の水平原子操作や垂直原子操作で，室温で原子埋込み文字が描ける．さらに，共有結合力の比から，①凹凸に依存しない，②探針に依存しない，③周辺原子との化学結合効果に影響されない，④原子分解能を有する，⑤非破壊な半導体元素の元素識別が可能である．

このように，STMやAFMは，原子分解能顕微鏡と言うよりは，原子分解能で電子物性や力学物性が評価できる原子分解能「評価」装置であるだけでなく，元素や同位体識別ができる原子分解能「識別」装置であり，また，原子・分子の操作や組立ができる原子分解能「操作・組立」装置でもあるので，原子・分子工具と言うべきであろう[9)]．

【文 献（2.3.1）】

1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy", Phys. Rev. Lett. Vol. 49, pp. 57-61 (1982)
2) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber: "Atomic Force Microscope", Phys. Rev. Lett. Vol. 56, pp. 930-933 (1986)
3) R. Wiesendanger: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy-Methods and Applications*, Cambridge University Press (1994)
4) Y. Sugimoto, Y. Nakajima, D. Sawada, K. Morita, M. Abe, and S. Morita: "Simultaneous AFM and STM measurements on the Si(111)-(7×7) surface", Phys. Rev. B, Vol. 81, 245322 (2010)
5) D. Sawada, Y. Sugimoto, K. Morita, M. Abe and S. Morita: "Simultaneous measurement of force and tunneling current at room temperature", Appl. Phys. Lett. Vol. 94, 173117 (2009)
6) Y. Sugimoto, K. Ueda, M. Abe and S. Morita: "Three-dimensional scanning force/tunneling spectroscopy at room temperature", J. Phys.: Condens. Matter Vol. 24, 084008 (2012)
7) J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon and C. Joachim: "Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals", Phys. Rev. Lett. Vol. 94, 026803 (2005)
8) L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer: "The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy", Science, Vol. 325, 1110 (2009)
9) S. Morita: "Atom world based on nano-forces: 25 years of atomic force microscopy", Journal of Electron Microscopy Vol. 60, Supplement 1(60 th Anniversary Issue: Physical), S 199 (2011)

（森田　清三）

2.3.2　走査トンネル顕微鏡（STM）

(1)　走査トンネル分光法（STS），局所状態密度（LDOS）分析

走査トンネル顕微鏡（STM：scanning tunneling microscope）は，1981年にBinnigとRohrerら

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 198

により発明され[1]，1982年にSi(111)−7×7表面の原子分解能イメージングに成功した[2]．その後，さまざまな画期的な成果を契機として，STMは原子分解能を実現できる表面敏感顕微鏡法として発展した．

STMは，導電性の探針と試料を1 nm以下に近接させて，トンネル電流を利用して距離制御しながら，探針走査によりイメージングする．STMは，ナノスケール顕微鏡であると同時に，多様な物性計測が可能な“分光装置(スペクトロメータ)”と位置付けられる．例えば，走査トンネル分光法(STS：scanning tunneling spectroscopy)は，バイアス電圧の変化に応じたトンネル電流などの計測により分光計測(スペクトロスコピー)を行い，局所状態密度（LDOS：local density of states）や非弾性電子トンネル分光（IETS：inelastic electron tunnel spectroscopy）による分子振動計測[3]などの局所分析が可能である．さらに，非弾性トンネル過程やキャリヤ再結合が誘起する発光現象(STM-Luminescence)におけるフォトン/分光マッピング[4]や探針・表面間距離−トンネル電流計測による局所トンネル障壁高さ（LBH：local barrier height）マッピング[5]などもSTMスペクトロスコピーの範疇と考えられる．

金属/絶縁体/金属のトンネル接合を理解する上で広く用いられる理論はBardeenによる時間依存摂動論的手法であり[6]，TersoffとHamannによりSTMシステムに適用された[7]．探針-試料間のトンネル接合系を，模式的に図2.3.7に示す．

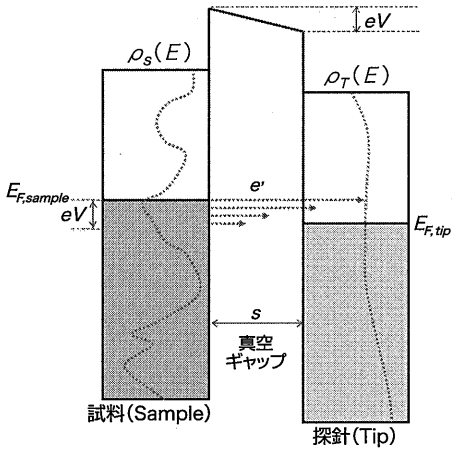


図2.3.7　バイアス印加されたSTM探針-試料系の表面LDOSのエネルギーダイアグラム

熱的揺らぎk_BTが計測のエネルギー分解能より小さければ，フェルミ分布関数はステップ関数で近似でき，印加バイアス電圧Vにおける全トンネル電流Iは以下のように表現される．

$$I(V)=\frac{4\pi e}{h}\int_0^{eV}\rho_S(E_F-eV+\varepsilon)\rho_T(E_F+\varepsilon)|M|^2 d\varepsilon \tag{2.3.1}$$

ここで，$\rho_S(E)$と$\rho_T(E)$は，それぞれエネルギーEにおける試料（Sample）と探針（Tip）の表面LDOSである．トンネル行列要素Mは事象の時間範囲内において一定と見なせることから，トンネル電流Iは探針と試料の表面LDOSのコンボリューションにより表現できる．通常用いられるバイアス電圧（V〜1V）の場合，フェルミ準位からエネルギーeVまでの両電極のLDOSの畳み込みがトンネル電流に寄与する．

物性的に興味深いフェルミ準位近傍でのLDOSを抽出するためには2種類の方法がある．その一つは，極低バイアス（V〜1 mV）を用いてSTM計測を行う方法である[8]．フェルミ準位近傍において，局所状態密度$\rho_T(E)$が平坦（一定）と仮定できる探針物質を用いる場合，式(2.3.1)より$I(0)\sim\rho_S(E_F)$と近似できる．すなわちフェルミ準位における試料表面LDOSの二次元マップがSTM像として得られる．

一方，エネルギー分解されたLDOSを可視化するには，微分コンダクタンス（dI/dV）像を得ることである．印加バイアス電圧Vが小さく，探針LDOSのフェルミ準位近傍での変化が緩やかである場合，($d\rho_T/dV\approx 0$)，微分コンダクタンスdI/dVは，エネルギーE_F-eVにおける試料表面LDOSに比例する．

$$\frac{dI(V)}{dV}\propto\rho_S(E_F-eV) \tag{2.3.2}$$

微分コンダクタンスdI/dV像は，ロックインアンプを用いた変調微分法により，変調正弦波(周波数ω)をバイアス電圧Vに重畳し，ロックイン検出により得られたトンネル電流の変調成分(周波数ω)を画像化することにより得られる[9]．一方，比較的高い印加バイアス電圧まで含む一般的な場合には，トンネル遷移確率Tのバイアス電圧に依存した増加特性を考慮して，微分コンダクタンスをコンダクタンス（I/V）で規格化することにより，以下のように表される[10]．

$$\rho_S(E_F-eV)\propto\frac{dI/dV}{I(V)/V}=\frac{d(\ln I)}{d(\ln V)} \tag{2.3.3}$$

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 199

STS測定においてエネルギー分解能を決定する要因は，探針先端形状，変調電圧，ノイズならびに熱的揺らぎ等である．特に有限温度Tにおけるフェルミ分布の幅～$4k_BT$による熱的ブロードニングは本質的であり，高分解能STS計測には極低温環境が重要となる．

実空間LDOS像に対して二次元フーリエ変換を施すことにより，k空間における低次元フェルミ面や低次元バンド構造を抽出できる．実空間LDOS像が表面電子波の量子力学的干渉により生じた定在波であれば，そのフーリエ変換像はk空間における電子波の波数イメージとなる．実空間像がフェルミ準位近傍におけるLDOS像であれば，k空間像は二次元フェルミ面を表す．エネルギーの関数としてのk空間波数イメージから表面電子状態のバンド計測が可能である．高精度STM/STS計測と極限場を融合させることによって，ナノスケールにおける電子状態解析を実空間とk空間において行うことができる．極低温，超高真空，強磁場の複合場における高分解能STM/STS計測技術は，ナノ構造に固有の量子効果を探索する強力なツールであり，ナノサイエンスの推進に大いに寄与すると期待できる．

【文 献（2.3.2(1)）】

1) G. Binnig and H. Rohrer: Helv. Phys. Acta. 55, 726 (1982)
2) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett. 50, 120 (1983)
3) B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho: Science 280, 1732 (1998)
4) D. Fujita, K. Onishi and N. Niori: Microsc. Res. Tech., 64, 403 (2004)
5) J. H. Coombs, M. E. Welland, J. B. Pethica: Surf. Sci., 198, L353 (1988)
6) J. Bardeen: Phys. Rev. Lett., 6, 57 (1960)
7) J. Tersoff and D. R. Hamann: Phys. Rev. Lett., 50, 1998 (1983)
8) D. Fujita, M.-X. Xu, K. Onishi, M. Kitahara and K. Sagisaka: J. Electron Microsc. 53, 177 (2004)
9) J. Li, W.D. Schneider and R. Berndt: Phys. Rev. B, 56, 7656 (1997)
10) R. M. Feenstra, J. A. Stroscio and A. P. Fein: Surf. Sci. 181, 295 (1987)

（藤田　大介）

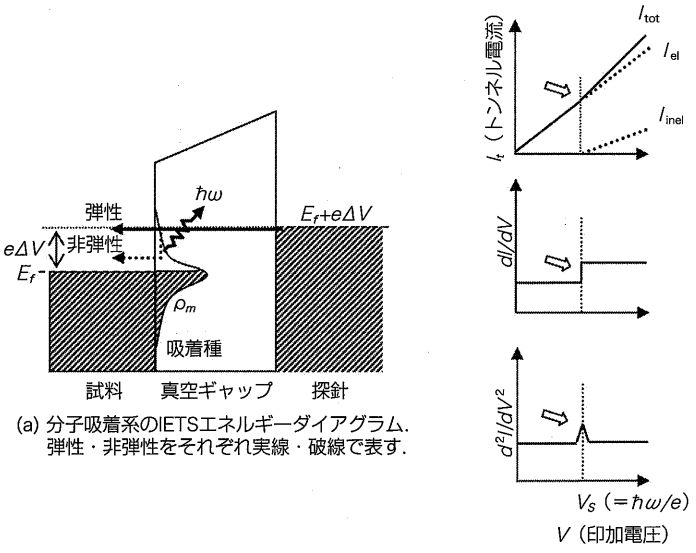
(2)　STM非弾性トンネル分光法（STM-IETS）

非弾性トンネル分光（IETS：inelastic tunneling electron spectroscopy）は，江崎ダイオードが誕生して間もない1960年代より報告がなされている．そこでは金属-酸化膜-金属トンネル接合において，トンネル電流のI-V曲線の2階微分に現れるピークがトンネル接合部に存在する分子の振動ピークに由来するものであることが示されている．走査トンネル顕微鏡（STM）を用いたIETSは，STM開発当初からその実現が期待されていたにもかかわらず，Hoらによって明瞭な振動ピークが報告されるまでに15年が必要であった[1),2)]．その主たる理由は，探針が表面を走査できるSTMの自由度と，トンネル電流のノイズから非弾性トンネル信号を得るために要求される安定性とを両立させる困難さであったと考えられる．その問題は，しかしながら，低温技術を組み合わせた装置の進歩により，さらに一般的な測定へと発展している．ここでは実際の測定上の問題点を論じるとともに，さらなる高度化への展望を述べる．

IETSは，走査トンネル分光法（STS）と同じく電子分光法の一種であるが，STSが状態密度を反映するのに対して，IETSは素過程励起の測定に適している．これと同様の測定法として，電子を表面に入射し，反射した電子のエネルギーを測定し励起過程を計測する高分解電子エネルギー損失分光（HREELS：high resolution electron energy loss spectroscopy）が挙げられる．HREELSと同じく，固体および表面のフォノン，吸着分子の振動分光が測定対象となる．同時に，両者には異なる部分も多く，HREELSで主要な励起過程である双極子遷移は，IETSの近距離相互作用では必ずしも重要ではなく，また実験手法としても，HREELSにおいては電子源から真空に放出された電子を表面に入射することから電子のエネルギー分解能を分光器で高めることができ，室温においても1 meV以下の分解能の入射電子が得られるが，IETSは試料に出入りする電子が熱平衡の条件下にあると考えられ，分解能は系の温度で決定されてしまう，などの点で異なる．

図2.3.8に，金属-絶縁層-金属構造をもつトンネル接合系のエネルギー図を示す．ここでは，絶縁層中にはエネルギー$\hbar\omega$の振動モードを持つ分子が含まれているとする．STMのセットアップは，吸着分子系を観察する際のトンネル接合に対応する．接合に電圧V_Sを印加すると，両極のフェルミ準位にはeV_Sのエネルギー差が生じ，トンネル電流が流れる．$0<eV_S<\hbar\omega$の条件下において，トンネル現象は右極の占有状態から左極の同じエネルギーにある非占有状態への弾性トンネル

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 200



(a) 分子吸着系のIETSエネルギーダイアグラム．弾性・非弾性をそれぞれ実線・破線で表す．

(b) 電流電圧特性（I-V, dI/dV, および d^2I/dV^2）の模式図

図 2.3.8　金属-絶縁層-金属構造を持つトンネル接合系のエネルギー図

過程でのみ生じる．このとき，トンネル電流は印加電圧の増加とともに滑らかに増加していく．しかし，$eV_S=\hbar\omega$ となったとき，この弾性トンネル過程に加えて，エネルギー $\hbar\omega$ を分子に与えてトンネルする非弾性トンネル過程が生じる．さらに印加電圧を上げた状態では，トンネル可能な eV_S の幅を持つエネルギー領域のうち，$eV>\hbar\omega$ を満たす範囲では，非弾性過程が励起可能である．

トンネル電流においては，$eV_S>\hbar\omega$ の領域で，弾性トンネル過程の I-V 曲線に非弾性成分が重畳され，I-V 曲線の傾きが増加する．その増加比率は，弾性トンネル過程を基準とした非弾性トンネル過程の割合と等しい．したがって，図2.3.8(b)に示したように，$V_S=\hbar\omega/e$ でトンネル電流の1次微分はステップ状になり，2次微分ではピークとして観測される．

IETS測定は，系の励起過程に伴った，微弱なコンダクタンス（dI/dV）変化を微分して得られる．そのため，STMを用いてIETS測定を行う基本的な装置構成・方法はSTSと同じである．しかし，ほとんどのSTM制御回路・ソフトウェアは，短時間の I-V 測定のみに対応しており，STM-IETSで見られる数%のコンダクタンス変化を観測するには不十分である．すなわち I-V 曲線を数値的に微分しただけでは，期待される信号はノイズに埋もれてしまい，IETSスペクトルは得られない．

そこで，図2.3.9に示すように，直流掃引電圧に微小な交流電圧を加えて接合に印加し，ロックインアンプを用いてトンネル電流の2階微分に対応する信号（参照信号の倍周波成分）を検出する変調法による測定を行う．そのため，STM本体にはSTS測定を行うときよりも，機械的にも電気的にも高い安定性が要求される．

ロックインアンプを用いた微分計測について，次に述べる．ν の関数である計測量 $f(\nu)$ を考え，その微分を測定するために，ν に小さい変調電圧

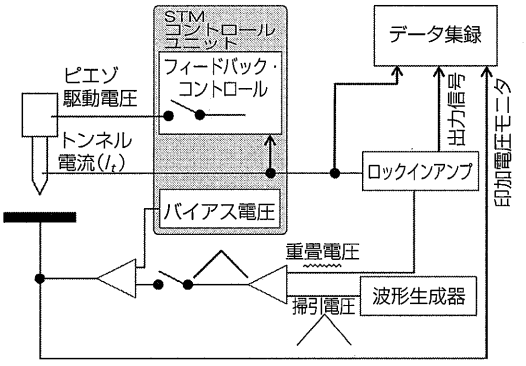


図 2.3.9　IETS測定の装置・回路の模式図

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 201

$(=\Delta\nu\cdot\sin(\omega\cdot t))$ を重畳し，$f(\nu)$ の ω，2ω 成分をロックインアンプで検出する手法が用いられる．微分が得られる理由を関数の展開で考えてみると，以下のようになる．

$$f(\nu+\Delta\nu\cdot\sin(\omega\cdot t))$$
$$=f(\nu)+f'(\nu)\cdot\sin(\omega\cdot t)+f''\cdot\frac{(\Delta\nu)^2}{2}\cdot\sin^2(\omega\cdot t)\cdots$$
$$=f(\nu)+f'(\nu)\cdot\Delta\nu\cdot\sin(\omega\cdot t)$$
$$+f''\cdot\frac{(\Delta\nu)^2}{2}\cdot\sin\left(2\omega\cdot t-\frac{\pi}{4}\right)-f''\cdot\frac{(\Delta\nu)^2}{4}\cdots$$

したがって，$f(\nu)$ の2階微分は，回路に起因する phase shift を無視すれば，ロックインアンプからの 2ω，位相−90の出力に比例し，IETS の場合はトンネル電流に対して，この出力をモニタすることで，電流の2階微分を得ることができる．実際には，図2.3.9のロックインアンプ部分において，2台並列にトンネル電流のプリアンプ出力に接続して，各ロックインアンプで1階微分，2階微分を測定することがより有効である．このことにより，dI/dV，d^2I/dV^2 の両者を同時に測定することが可能となり，データの信頼性が向上する．

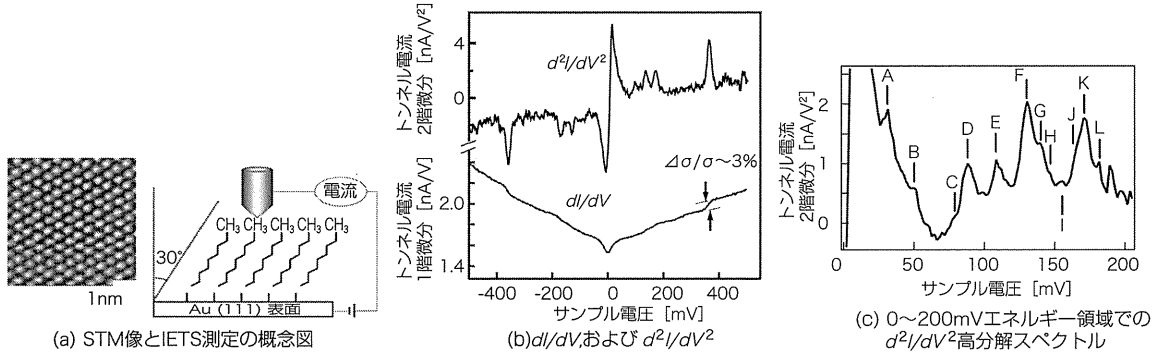
次に，重要なパラメータである IETS で得られるピークの幅を考える．そこでの分解能は次の式で表される．

$$W=\sqrt{\left(5.4\frac{kT}{e}\right)^2+(1.7V_{\mathrm{mod}})^2+W_1^2} \qquad (2.3.4)$$

ここで k はボルツマン定数，T は試料温度，V_{mod} は変調電圧[rms]，W_1 はピークの自然幅である[3]．

この式で，IETS ピークの幅が，ピークの自然幅を除けば，試料温度項と変調電圧項の二つによって決定されることが分かる．実際上，高い分解能と同時に，信号・雑音比の向上が必要であり，両項を同程度の大きさに調節することで，この目標は達成される．液体ヘリウムを用いた $T=4$ K の実験では，前者は1.9 mV程度となり，1 mV の変調電圧を加えた場合のピーク幅は2.5 mV程度と見積もられる．ピーク幅は温度の低下にほぼ比例して減少するので，高分解能化に対する低温化の効果は大きい．より大きな冷凍機を用いた冷却において，試料温度を500 mKとした場合，温度項は～230μVであり，300μVの変調電位では～560μVの分解能が得られ，赤外分光の分解能に迫ることができる．

ここで，実際のデータを見ながら測定の留意点をまとめる．図2.3.10は，金(111)表面に作製したオクタンチオール自己組織化膜（SAM：self assembled monolayer）で得られたSTM，STSおよびIETSをまとめたものである．基板の金表面は，金(111)/マイカ基板を水素炎で加熱して得られたものであり，SAM膜は，その金試料をアルカンチオールのヘキサン溶液（1 mM）に，6～12分間浸漬することにより作製されている．測定は，4.4 Kにおける高真空下で行っている．STM像およびIETS測定の概念図を図2.3.10(a)に示す．$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30° 構造が得られた．図(b)に，2台のロックインアンプを用いて測定したIETS, STSの測定結果を示す．良好な信号・雑音比を得るために，探針がSAMと接触するセットポイント（0.5 V，1 nA)で行われている．IETSにおいては，ロックインアンプの時定数は100 ms，掃引範囲が0.5 Vから−0.5 Vの場合，掃引時間は7分程度である．典型的なデータの積算時間は，V_{rms} が7.2 mVの時は6時間，V_{rms} が3.6 mVの時は12時間である．それぞれの変調電圧に対し，4回探針位置



(a) STM像とIETS測定の概念図　(b) dI/dV,および d^2I/dV^2　(c) 0～200mVエネルギー領域での d^2I/dV^2高分解スペクトル

図2.3.10　オクタンチオール自己組織化膜で得られたSTM，STS，IETS

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 202

を変えて（毎回トポ像の輝点上に探針を配置），測定を行っている．

IETSのスペクトルにおいて，まずエネルギー位置が±360 mV付近の鋭いピークについて議論する．このピークは，STSでは階段状のコンダクタンスの上昇として観測されていることが見て取れるが，階段の高さ($\Delta\sigma$)とバックグラウンドの高さ(σ)の比$\Delta\sigma/\sigma$は～3％と見積もられる．このコンダクタンス変化が弾性トンネル成分と非弾性トンネル成分の比に相当し，言葉を変えれば，～3％のトンネル電流が分子振動の励起を伴う非弾性トンネル過程を経たものであると理解される．IETSにおいては，このピーク以外にも，0～200 mVのエネルギー領域に多くのピークが観察された．図2.3.10(c)に詳細を示す．これらのピークはほぼすべてがHREELSで得られたピークと正確に対応する[4)~6)]．

しかしながら，これらピークの正確な理解には，理論計算との比較が必須であり，ここではオクタンチオールで行われた計算と，その実験との比較について述べる．

計算においては，まず吸着構造を決定する．金(111)表面上のオクタンチオールの吸着構造は，SIESTA[7)]を用いて安定構造を決定し，実験で得られた$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R 30°構造を再現している．次に，4個のオクタンチオールを配したユニット(2×2)を考え，一つの分子上に探針を配置したモデルを用い，さらにSAMと対向するように配置したAu(111)面より突き出した金原子をSTMの探針と見なす．弾性過程の伝導計算は，非平衡グリーン関数プログラムであるTranSIESTAが用いられている[7)]．IETSは，電子振動相互作用の結果と弾性過程の伝導計算をLOE（lowest order expansion）法[8)]で組み合わせることにより求め，変調電圧と温度によるIETSのピーク広がりを入れてスペクトルを再現しようとしている[7),8)]．

金属酸化物を用いたトンネル接合によるIETS研究においては，明瞭な選択則は示されなかったが，このような理論計算の進歩によって，IETS信号強度についての指針が得られつつある．すなわち，電子の流れる方向と，振動モードの励起されやすさの間には密接な関係があり，たとえば，伝導電子が流れていく方向に伸縮が起こる振動モードは強く励起される傾向が明らかにされてきている．

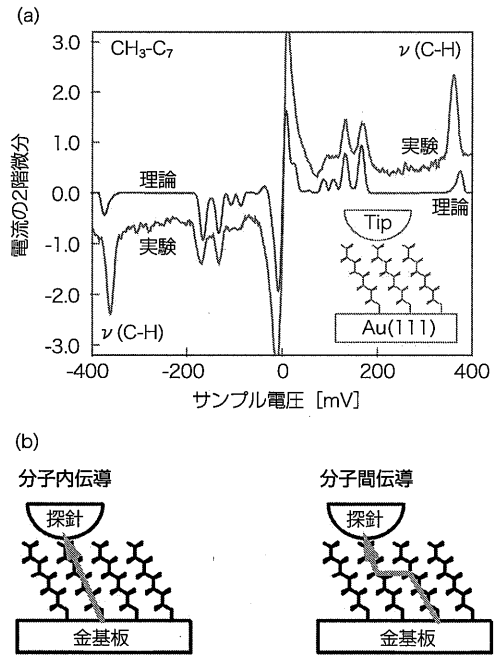


図2.3.11　(a) オクタンチオール自己組織化膜のIETSスペクトル．実験と理論の比較．(b) 分子内伝導と分子間伝導の模式図

図2.3.11(a)に，水素体のみの通常のオクタンチオールSAMに対するIETSの実験結果を示す．IETSの結果は，実験と理論ともに試料電圧に対してほぼ対称になっている．IETSスペクトルの特徴をまとめると，①金の低エネルギーフォノンに起因するゼロ電圧付近の異常ピーク[9)]，②50～200 meV付近に存在するC-C伸縮振動やC-H屈曲モード等の分子の指紋となる振動，③360 meV付近に存在するC-H伸縮振動，の三つに分類できる．全体的に，実験結果と理論計算は絶対値を含めて一致が良い．例外はゼロ電圧付近の異常ピークの大きさと，指紋領域の振動モードのC-H伸縮振動に対する相対強度の違いである[10)]．前者は，最外層以外の金原子に起因する低エネルギーフォノンが，理論では含まれていないことが一つの可能性として考えられる．後者は，SAMにおける分子間トンネル過程が側鎖のC-H伸縮振動の励起において重要であるが，この分子間トンネル過程がDFTにおいて過小評価されているのが原因という仮説を提唱している[10)]．すなわち，これまでは分子の骨格を伝導する分子内伝導経路（図2.3.11(b)左）のみが考慮されており，分子から分子へ飛び移る分子間伝導経路（図(b)右）の重要性が認識されなかった．分子から分子

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 203

に飛び移る経路をとった場合に，CH_2 における C-H 伸縮振動は平行であり，分子間伝導経路で C-H 伸縮振動は大きく励起されることが予想され，実験で得られた強い C-H 伸縮振動モードの強度を矛盾なく説明できる．これらの結果は，振動モードを直接観察することで，分子エレクトロニクスの設計にとって重要な伝導経路を可視化した例である．

以上 STM-IETS について，その動作原理とアルカンチオール SAM 膜における実際の IETS 測定と理論計算との比較について述べてきた．IETS は素過程の励起を測定可能であり，ここで紹介した振動分光だけでなく，スピン励起なども観測対象として含まれ，高い空間分解能を持った物性探索の道具として期待される．また，近年の技術進歩から単一分子デバイスが実現化してきている現状では，IETS 測定は微小な電極に架橋された分子の特性評価にも用いられるようになり，STM-IETS との相補的な情報も得られるようになってきている．他方，特に金属表面に吸着した分子は，振動モードの励起寿命が短く，分子の持つすべての振動モード由来のピークが現れるわけではなく，また HREELS のような明瞭な双極子遷移に対する選択則による分子吸着構造の対称性議論も難しい．

しかしながら，理論計算の急速な進歩や，前半に述べたように超低温測定技術と組み合わせることで，HREELS を凌ぐ高い分解能での IETS 測定が可能となりつつあり，限られた振動モードの観察だけでも，分子吸着に関する多くの情報を得ることが出来る．また，スピンに関する情報と組み合わせることで，分子量子情報処理デバイスの構築にも大きく貢献すると考えられる．

【文 献（2.3.2(2)）】

1) B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho: Science 280, 1732 (1998)
2) B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho: Phys. Rev. Lett. 81, 1263 (1998)
3) A.-S. Hallback, N. Oncel, Jurriaan Huskens, H. J. W. Zandvliet and B. Poelsema: Nano Lett. 4, 2393 (2004)
4) N. Okabayashi, Y. Konda and T. Komeda: Phys. Rev. Lett. 100, 217801 (2008)
5) N. Okabayashi, M. Paulsson, H. Ueba, Y. Konda and T. Komeda: Nano Lett. 10, 2950 (2010)
6) N. Okabayashi, M. Paulsson and T. Komeda: Prog. Surf. Sci. 88, 1 (2013)
7) M. Brandbyge, J. L. Mozos, P. Ordejon, J. Taylor and K. Stokbro: Phys. Rev. B 65, 1654011 (2002)
8) T. Frederiksen, M. Paulsson, M. Brandbyge and A. P. Jauho: Phys. Rev. B 75 (2007)
9) J. G. Kushmerick, J. Lazorcik, C. H. Patterson, R. Shashidhar, D. S. Seferos and G. C. Bazan: Nano Lett. 4, 639 (2004)
10) N. Okabayashi, M. Paulsson, H. Ueba, Y. Konda and T. Komeda: Phys. Rev. Lett. 104, 077801 (2010)

（米田　忠弘）

(3) スピン偏極走査トンネル顕微鏡（スピン偏極 STM）

スピン偏極走査トンネル顕微鏡（SP-STM: spin-polarized scanning tunneling microscopy）[1),2)] は，試料表面[3)]，単一原子[4)]，単一分子[5),6)]，ナノクラスタ[7)]など，ナノ構造体や表面の電子・量子スピン構造（磁気構造）を，原子スケールの分解能で観察することのできる顕微鏡である．

STM の測定機構を簡単に説明する．探針を試料に約 0.5～1.0 nm まで接近させる．試料-探針間に電圧（μV～10 V 程度）を印加することで探針-試料間のギャップをトンネル遷移して流れる電子（トンネル電流と呼ぶ）を検出する．このため探針および試料は導電性に限られる．無機・有機物質のうち金属や半導体の特性をもつ物質が測定対象となる．トンネル電流はギャップの減衰に対して指数関数的に増加するため，pm レベルの起伏を検出できる．電流ノイズが低いほど，より高精度で表面形状を検出できる．原子起伏は通常数 pm 以上あるため原子イメージングが可能となる．

STM 分光は，試料のフェルミ準位近傍（±3 eV）の局所電子状態密度を検出する．試料に正の電圧を印加した場合，電子は主として探針のフェルミ準位から試料の空準位へトンネル遷移する．試料-探針間距離を固定した状態で，トンネル電流の電圧依存性を測定することで $I(V)$ 曲線（トンネル伝導曲線）を得る．これを電圧で微分すると dI/dV 曲線（トンネル微分伝導曲線）が得られ，これをトンネル確率関数（T）で規格化することで試料の空準位の局所電子状態密度分布が得られる[3)]．同様に試料に負電圧をかけた場合は占有準位の電子状態密度を得る．通常，スピン偏極 STM を用いて磁気イメージングを行う際は，各ピクセル位置で dI/dV 曲線を測定し，各位置での dI/dV 値の変化を画像とする．

SP-STM が検出する電子スピンについて説明しよう．電子は電荷だけでなくスピン角運動量ベクトルをもつ．STM を用いて試料のスピン情報

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 204

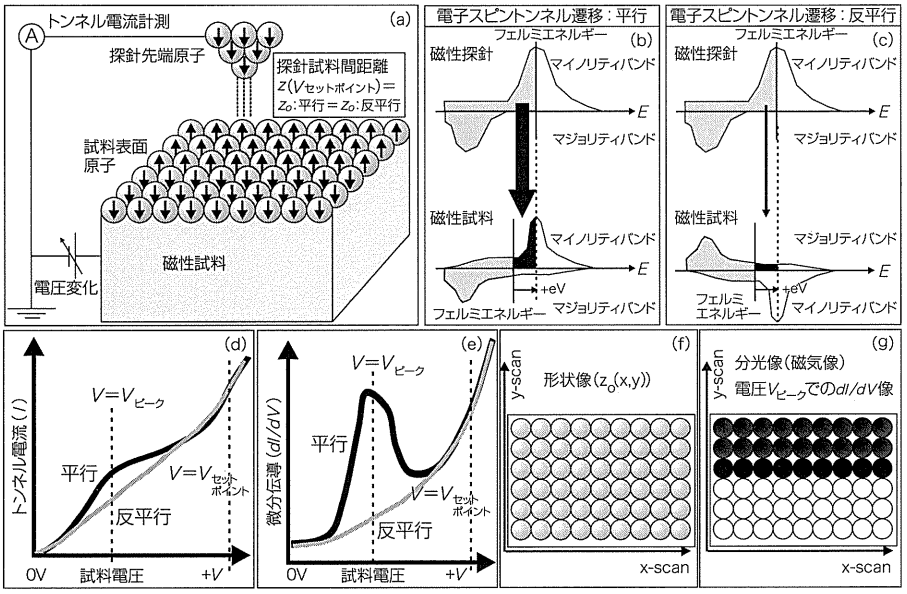


図 2.3.12　スピン偏極走査トンネル顕微鏡（SP-STM）磁気イメージングの概要．(a) STM 分光測定のモデル図．球は原子を表す．矢印は各原子のスピン偏極度ベクトルを表す．探針-試料間距離（z）はスピン依存するため，スピン偏極が無視できるほど小さい電圧（$V_{セットポイント}$）で z を固定し $I(V)$ または dI/dV 曲線を測定する．(b, c) 探針と試料のスピンが平行および反平行な場合の電子トンネル遷移．(d, e) スピン偏極度 100% の探針を用いた場合の探針と試料のスピンが平行および反平行な場合に得られる $I(V)$ と dI/dV 曲線（正電圧側）．試料のマイノリティ・マジョリティバンドを再現する．(f, g) $V_{セットポイント}$で得た試料表面形状像と同じ位置の dI/dV 値マップから得た磁気像．明るく（暗く）見える原子のスピンは探針と平行（反平行）であることを示す

をとらえるためには，試料と探針間の電子スピンのトンネル遷移を検出する．電子スピンはアップスピン $\alpha=(1,0)$ とダウンスピン $\beta=(0,1)$ の2種がある．トンネル遷移過程ではスピンの向きは反転しないとする．非磁性物質では α と β の状態の数（ρ_α, ρ_β）は等しい．しかし，磁性物質ではフェルミ準位近傍で ρ_α と ρ_β の状態の数に差が生じる．これが磁性の起源である．差が生じることによりスピン偏極度ベクトルができる．大きさは $|\vec{P}|=(\rho_\alpha-\rho_\beta)/(\rho_\alpha+\rho_\beta)$ である．

トンネル電流中に含まれるスピン偏極成分は，$I\propto I_0(1+\vec{P}_S\cdot\vec{P}_T)$，または $dI/dV\propto dI_0/dV(1+\vec{P}_S\cdot\vec{P}_T)$ の形で検出できる．つまり，トンネル電流中のスピン成分は，試料のスピン偏極度ベクトルと探針のスピン偏極度ベクトルの内積に比例する．そのため，試料のスピン偏極度ベクトルを検出するためには，探針も磁性体としてスピン偏極度ベクトルを持たせなくてはならない．またトンネル電流中に含まれるスピン成分は，通常数%程度である．このため測定装置の電流ノイズは 1 pA 以下にすることが望ましい．

図 2.3.12 に，具体的な測定の概念図を示す．図(a)のように，探針が試料表面上を走査しながら各原子位置のトンネル電流を計測する．玉は原子，矢印は各原子の磁気モーメントを示す．試料に正電圧をかけた場合，電子は探針から試料へ遷移する．探針の磁気モーメントに対して平行な磁気モーメントを持つ試料の原子位置では，電子は図(b)のように遷移する．反平行な場合は，図(c)のように遷移する．図(b), (c)では，探針のフェルミ準位にはアップスピンのマイノリティバンドしかない．試料のアップスピンは，平行な場合はマイノリティバンドに，反平行な場合はマジョリティバンドにあるため，平行な場合の方がスピン遷移確率は増し，電流は多く流れる．つまり電流を測定するだけで，試料のモーメント分布がわかるのである．図(d)は，平行と反平行な場所で測定した $I(V)$ 曲線である．これを微分して，図(e)の dI/dV 曲線を得る．平行（反平行）な場合の曲線の形状が試料のマイノリティ(マジョリティ)バンドを示す．磁性探針を用いて，各ピクセル位置で，高さ情報と dI/dV 曲線を測定する．各ピ

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 205

クセル位置で，図(e)の電圧$V=V_{ピーク}$のdI/dV値をマッピングすることで磁気像が得られる．dI/dV値の高い（平行な）場所を明るく，低い（反平行な）場所を暗く表す．これにより，図(f),(g)に示すように，同じ場所で，同時に試料の形状像と磁気像が測定できる．

注意点は，スピン偏極度ベクトル$\vec{P}$と磁気モーメントベクトル$\vec{\mu}_J$の混同である．磁気モーメントベクトルは，$\vec{\mu}_J=-g_J\mu_B\vec{J}$と記述できる．ここで，$g_J$：ランデ因子．$\mu_B$：ボーアマグネトン，$\vec{J}$：全角運動量ベクトル($\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$．$\vec{L}$：軌道角運動量ベクトル，$\vec{S}$：スピン角運動量ベクトル)．一方，スピン偏極度ベクトルは，スピン関数γを用いて次のように定義できる．$\vec{P}\equiv<\gamma|2\vec{J}|\gamma>$．今，$\vec{J}$は任意の方向$(x,y,z)=(\sin\theta\cos\varphi,\ \sin\theta\sin\varphi,\ \cos\theta)$を向いているとする．$\theta$を$z$軸からの角度，$\varphi$を$x$軸からの角度とすれば，$\gamma=\left(\cos\frac{\theta}{2},\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\right)$である($\theta=\frac{\pi}{2},\varphi=0$ならば$\gamma=\frac{1}{\sqrt{2}}\alpha+\frac{1}{\sqrt{2}}\beta$である．ただし，$\alpha=(1,0),\beta=(0,1)$である)．$\gamma$を代入すれば$P_X=2\cos\frac{\theta}{2}\sin\frac{\theta}{2}\left(\frac{e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}}{2}\right)=\sin\theta\cos\varphi$，

$P_Y=-i2\cos\frac{\theta}{2}\sin\frac{\theta}{2}\left(\frac{e^{i\varphi}-e^{-i\varphi}}{2}\right)=\sin\theta\sin\varphi$，

$P_Z=\cos^2\frac{\theta}{2}-\sin^2\frac{\theta}{2}=\cos\theta$となり，任意$\vec{J}$の方向と同じになる．つまり，$\vec{P}$は$\vec{J}$と平行，$\vec{\mu}_J$は反平行である．バルクの3d磁性金属では，$\vec{L}$は小さく，$\vec{J}\sim\vec{S}$としてスピン角運動量ベクトルで説明されることが多い．しかし，単一原子などナノ磁石では，$\vec{L}$は無視できないことが多く，$\vec{J}$で考えたほうがよい．

さらに注意すべきことは，STMは試料表面の電子スピン状態を検出する点である．バルクで磁性体であっても，表面では対称性の崩れからスピン偏極度が0となっている材料も多い．そのため，スピン偏極STM測定では表面に高スピン偏極表面状態をもつ試料が使われる．スピン偏極STMで使用されてきた基板のFe(110)[8]，Fe(001)[3]，Co(0001)[9]，Mn(001)[3]，Cr(001)[10]等はすべて高スピン表面状態をフェルミ準位近傍に有する．さらに試料表面は100 nmに1個の原子ステップ(高さ0.2 nm)ほどの平坦さが必要である．なぜならば，スピン偏極表面状態は，ステップ位置での局所対称性によりクエンチし，スピン偏極度はほぼ0となるからである．

実際にスピン偏極STMを行うためには実にさまざまなノウハウが必要となる．まず，原子レベルで平坦な試料が必要である．原子テラス幅100 nm以上がスタンダードである．また微小な磁性体はしばしば熱や振動によりスピンが不安定となるため，4 K以下の極低温環境下で測定しなくてはならない．金属磁性試料として標準試料となっているのはFe/W(110)[8]，Co/Cu(111)[5]等である．300 Kにおいてスピン偏極STMを行うためには，室温でもスピンが安定する工夫が必要である．Mn/Fe(001)が使用される[3](高純度のウィスカ鉄単結晶が望ましい)．強磁性鉄と反強磁性マンガン間の強い磁気結合がスピンを安定にする．

単一磁性原子測定では，極低温が必要不可欠である[4]．原子レベルで平坦な基板を10 K以下に冷却した状態で原子を蒸着して作成する．単一分子は大きさによるが，よく利用される単一フタロシアニン分子程度の大きさであれば室温で蒸着しても作成できる[5]．単一原子や単一分子内の磁性イオンのスピン状態を測定するためには，1 meV以下のエネルギー分解能が必要となる．室温では熱ゆらぎが約26 meVあるため検出できない．

磁性探針の作成はスピン偏極STM測定の成功を左右する重要課題である[11]．プローブ顕微鏡には，主としてSTMと原子間力顕微鏡（AFM）がある．AFMのカンチレバーを磁性探針とした磁気力顕微鏡（MFM）では針からの漏れ磁場を利用する．しかし，STMでは漏れ磁場は大敵である．漏れ磁場により微小なナノ磁石や単一原子のスピン偏極ベクトルが大きく影響を受けてしまう．そのため磁性探針として，不純物がなく，安定なスピンをもたせるため，超高真空中，2000℃で高温処理したW探針に磁性薄膜（1～10 nm）を蒸着する手法がスタンダードである．スピン偏極STMで検出するスピン成分は$\vec{P}_S\cdot\vec{P}_T$である．磁性探針の$\vec{P}_T$に平行な$\vec{P}_S$成分しか検出できない．試料のスピンを三次元的に検出するため，スピンの向きが分かった磁性探針が必要である．これまでの研究から，例えばスピン偏極度40%をもつFe/W探針は針軸に対して直行（＝試料面内成分）の検出が可能[3),11)]，Co/W探針は針軸に対して平行，つまり試料面垂直成分の検出が可能であることが分かってきている[5]．

上記スピン偏極STMを実行するためには，すべての作業を超高真空で行う必要がある．また低温にするためにはクライオスタットなどの冷凍機

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 206

が必要である．機械振動と電流ノイズは最大限にカットしなくてはならない．磁場をかけるためには超電導コイルが必要となる．

このようにして，磁性探針を用いて試料表面各ピクセル位置で，dI/dV 曲線を測定し，異なる場所で得られた dI/dV 曲線間の dI/dV 値に差（＝コントラスト）が観察され，これが $\vec{P}_S \cdot \vec{P}_T$ に対応していれば試料のスピン情報をとらえたことになる．しかし，この得られたコントラストが $\vec{P}_S \cdot \vec{P}_T$ であることを証明するのは難しい．なぜなら，dI/dV にコントラストを生じる要因には以下の四つがあるからである．(1)場所により異なる局所電子状態密度をもつ．(2)場所により異なる仕事関数をもつ．(3)場所により各原子のスピン磁気モーメント（方向または大きさ）が異なる．(4)場所により異種元素がある．ここで(1)，(2)，(4) による可能性が無い場合にのみコントラストがスピンによるものであると断定できる．

さらに，得られた磁気コントラストは試料-探針間距離（z）に依存し，時にはコントラストは反転する[3]．dI/dV をトンネル確率関数（T）で規格化することによりこの z 依存性は取り除けるのだが[3]，dI/dV 磁気像にはこの効果が含まれる．コントラストの意味を理解するには十分な考察と解析が必要である．

このように磁性探針を用いて得られた dI/dV 像中のコントラストの意味を正しく理解するには多くの知識が必要である．21世紀以降，原子スケールで次々と発見される新たな磁気・量子スピン現象の研究にスピン偏極STMは大きな役割を果たしている．この顕微鏡技術がますます発展・普及していくことを願う．

【文 献（2.3.2(3)）】

1) R. Wiesendanger: Reviews of Modern Physics, 81, 1495 (2009)
2) 山田豊和：磁気イメージングハンドブック，15-44，共立出版（2010）
3) T. K. Yamada, M. M. J. Bischoff, G. M. M. Heijnen, T. Mizoguchi and H. van Kempen: Phys. Rev. Lett. 90, 056803 (2003)
4) T. Balashov, T. Schuh, A. F. Takacs, A. Ernst, S. Ostanin, J. Henk, I. Mertig, P. Bruno. T. Miyamachi, S. Suga and W. Wulfhekel: Phys. Rev. Lett. 102, 257203 (2009)
5) S. Schmaus, A. Bagrets, Y. Nahas, T. K. Yamada, A. Bork, F. Evers and W. Wulfhekel: Nature Nanotechnology, 6, 185 (2011)
6) T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Phresser, E. Beaurepaire and W. Wulfhekel: Nature Communications 3, 938 (2012)
7) L. Gerhard, T. K. Yamada, T. Balashov, A. F. Takacs, M. Daena, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig and W. Wulfhekel: Nature Nanotechnology 5, 792 (2010)
8) O. Pietzsch, A. Kubetzka, M. Bode and R. Wiesendanger: Phys. Rev. Lett. 84, 5212 (2000)
9) H. F. Ding, W. Wulfhekel, J. Henk, P. Bruno and J. Kirschner: Phys. Rev. Lett. 90, 116603 (2003)
10) M. Kleiber, M. Bode, R. Ravlic and R. Wiesendanger: Phys. Rev. Lett. 85, 4606 (2000)
11) T. Irisawa, T. K. Yamada and T. Mizoguchi: New Journal of Physics 11, 113031 (2009)

（山田　豊和）

2.3.3　原子間力顕微鏡(AFM)

(1)　超高真空原子間力顕微鏡

(a) 探針-試料間相互作用

一般に，2個の原子の間には，図2.3.13(a)に示すような相互作用力が働く．遠距離では，ファンデルワールス力や静電気力による引力が働き，他方，近距離では，化学的相互作用による引力やパウリの排他原理で説明される斥力が働く．原子間力顕微鏡（AFM）[1]は，図(b)に示すように，探針先端と試料表面との間に働く原子間力をカンチレバー（微小な板ばね）の力学特性の変化から測定し，探針を表面に沿って走査することで表面の像を形成する装置である．近接する二つの物体間には必ず力が作用するため，原子間力顕微鏡には試料に対する制約が原理的に存在しない．

(b) 周波数変調検出法[2]

探針先端1個の原子と試料表面の1個の原子との間に働く単一の原子間力を測定するためには，探針に働く極めて弱い相互作用力を極めて高感度に検出する必要がある．しかし，カンチレバーの変位を静的に測定し探針に働く力を推定する静的測定法では，変位検出計の感度不足のため，微弱な力を検出することは不可能である．そこで，真空中でのカンチレバーの高い Q 値を利用し，力の検出感度を飛躍的に向上させている．すなわち，カンチレバーの共振を応用した変調法を用いることにより，微弱な力の検出を実現している．特に，超高真空中では，力検出の応答速度が低下しない周波数変調（FM）方式[2]が用いられる．

図2.3.14にその検出原理を示す．図において，実線で示した右側の曲線は，探針が試料から十分離れている場合におけるカンチレバーの共振特性である．カンチレバーのバネ定数と有効質量を，

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 207

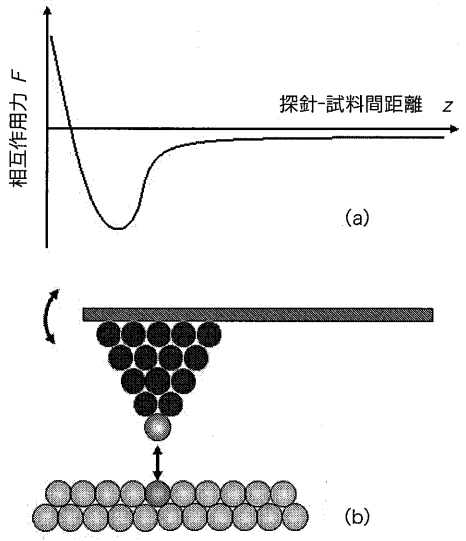


図 2.3.13　(a) 探針-試料間相互作用と (b) 原子間力顕微鏡

それぞれ k および m とすれば，その共振周波数 f_0 は次式で与えられる．

$$f_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

この状態で，探針と試料を接近させると，探針と試料表面との間に働く力勾配 $\partial F/\partial z$ により，カンチレバーの実効的バネ定数が k から $k+\partial F/\partial z$ へと変化する．その結果，図の点線で示した左側の曲線のように，機械的共振周波数が f_1 に変化する．

$$f_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k+(\partial F/\partial z)}{m}}$$

ここで機械的共振周波数のシフトを $\Delta f = f_0 - f_1$ とすれば，$k \gg \partial F/\partial z$ の時，周波数のシフトは探針に働く力勾配を用いて，近似的に次式で与えられる．

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2k}\frac{\partial F}{\partial z}$$

したがって，この共振周波数の変化 Δf を検出することにより，探針に働く力勾配を測定することができる．

なお，カンチレバーの振動振幅を探針と表面間の相互作用領域より大きくした場合，周波数シフト Δf は，次式のように，探針と表面間の保存的相互作用力 F_{ts} の 1 周期にわたっての重みつき平均に比例することになる[3]．

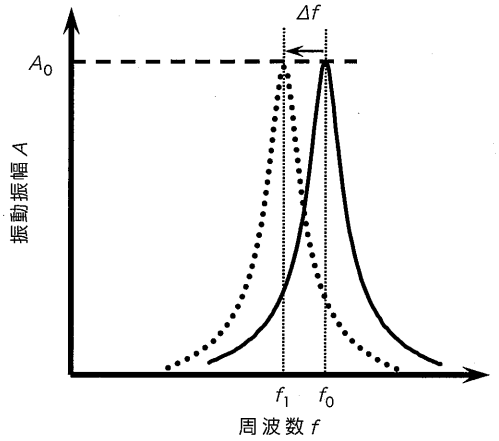


図 2.3.14　周波数変調検出法の説明図

$$\Delta f = -\frac{f_0}{kA^2}\int_0^{1/f_0} F_{ts}\cos(2\pi f_0 t)\,dt$$

ここで，A はカンチレバーの振動振幅である．

FM 検出法を用いた原子間力顕微鏡では，この周波数シフト Δf を通じて間接的に探針-試料間の距離制御を行う．そのため，その最小力検出感度 δF_{ts} は，次式のように周波数シフトのノイズ $\delta\Delta f_{\min}$ と強く関係する[4]．

$$\delta F_{ts} = \sqrt{2\pi}\frac{k}{f_0}\frac{A^{3/2}}{\lambda^{1/2}}\delta\Delta f_{\min}$$

ここで，λ は相互作用力の減衰長である（例えば，Si の引力相互作用に対しては，$\lambda = 79$[pm]）．この式から明らかなように，より微弱な力を検出するためには（すなわち，空間分解能を向上させるためには），①周波数シフトのノイズ $\delta\Delta f_{\min}$ を低くすること，②カンチレバーの振動振幅 A を小さくすること，③カンチレバーのばね定数と共振周波数で決定される係数（k/f_0）を小さくすることが重要となる．

周波数シフトのノイズ $\delta\Delta f_{\min}$ は，主にカンチレバーの熱ノイズと変位検出計のノイズで決定されるため，極低温環境での測定と低ノイズな変位検出計の使用は，高分解能化に極めて有効である．

カンチレバーの振動振幅 A は，jump-to-contact 現象に強く関係する[5]．すなわち，探針が試料表面からの引力相互作用により引き込まれ，探針が試料表面と強く接触する現象に強く関係する．ばね定数 k が 40 N/m のカンチレバーを使用する場合には，jump-to-contact 現象を防ぐために大きな振動振幅（例えば，$A = 10$[nm]）を使用する

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 208

必要がある．他方，ばね定数 k が 600 N/m 以上のカンチレバーを使用できれば，jump-to-contact 現象を防ぎやすくなり，$A \cong \lambda$ の小振幅動作を実現できる．なお，小振幅動作は，周波数シフト Δf への長距離相互作用に対する寄与が減少し，短距離相互作用に対する寄与が増大するため，高分解能観察に適するという利点もある．

係数（k/f_0）を小さくするためには，ばね定数 k が小さく，共振周波数 f_0 の高いカンチレバーを用いる必要がある．特に，小振幅動作を実現するためには，上述したように，600 N/m 以上のばね定数 k が求められる[5]．このばね定数の条件を満足し，しかも，共振周波数の高いカンチレバーの使用は，高分解能観察に極めて有効である．

(c) 力センサ

原子間力顕微鏡の力センサ（カンチレバー・探針・変位検出方式）は，原子間力顕微鏡の力検出感度や空間分解能，動作環境を大きく左右する重要な構成要素である．

まず，原子間力顕微鏡においては，カンチレバーの微小な変位を検出する方式の選択が極めて重要である．変位検出法には，電気的な変位検出法と光学的な変位検出法とがある．電気的な変位検出法としてはピエゾエレクトリック方式[6]などがあり，光学的な変位検出法としては光干渉方式[7]や光テコ方式[8]がある．

電気的な変位検出法は，水晶（quartz）からなるカンチレバー（図 2.3.15(a)）の変位に伴う誘導電流（あるいは電荷）を電流-電圧変換器（あるいは電荷アンプ）で検出する．複雑な位置決め機構が不要で，顕微鏡ユニットの構成が非常に単純になるという利点がある．そのため，従来の走査型トンネル顕微鏡（STM）のわずかな改良で原子間力顕微鏡としても動作させることが容易にできる．この方式は，発熱がほとんどないため，極低温環境の測定に有利である．しかし，検出感度が温度に依存するという欠点がある．

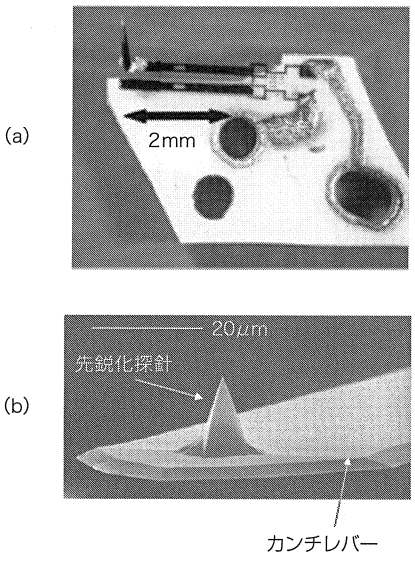


図 2.3.15　(a) 水晶からなるカンチレバー（qPlus センサ）と (b) シリコンカンチレバー

他方，光学的な変位検出法は，シリコン（Si）からなるカンチレバー（図 2.3.15(b)）の変位をその背面に照射したレーザ光を用いて検出する．この変位検出法は，検出感度が非常に高く，それが温度に依存しないという優れた利点がある．しかし，レーザ光（あるいは光ファイバ）をカンチレバー背面に高精度に位置決めするための複雑な機構が必要となる．また，カンチレバー背面にレーザ光を照射するため，極低温環境では，カンチレバーの温度上昇を抑えるように光パワーを制限する必要がある．

室温環境で動作する原子間力顕微鏡の変位検出計としては，装置構成が簡単なことから，光テコ方式が多く用いられている．光テコ方式とは，レーザ光をカンチレバー背面に照射し，その反射光の角度変化を位置検出センサ（PSD：position sensitive detector）で検出することにより，カンチレバーの変位（たわみ）を検出する方式である．通常，レーザ光には，取扱いの容易さから，半導体レーザからの可視光が用いられる．PSD には 4 分割フォトダイオードが用いられる．

電気的な変位検出法で使用される水晶カンチレバー（qPlus センサ）[6] のばね定数 k は非常に大きく，1800 N/m もある．そのため，探針-試料間の jump-to-contact 現象を容易に防ぐことができ，小振幅動作に適している．しかし，共振周波数が 32 kHz と低いことが難点である．他方，光学的な変位検出法で使用されるシリコンカンチレバーのばね定数は，当初，40 N/m 程度が最大であり，小振幅での動作が困難であった．しかし，最近では，ばね定数が非常に高く，2000 N/m 程度のものも市販されるようになり，小振幅動作も可能となっている．また，その共振周波数も 2 MHz と非常に高く，高感度・高分解能観察に適している．

なお，試料表面の構造を高分解能に観察するた

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 209

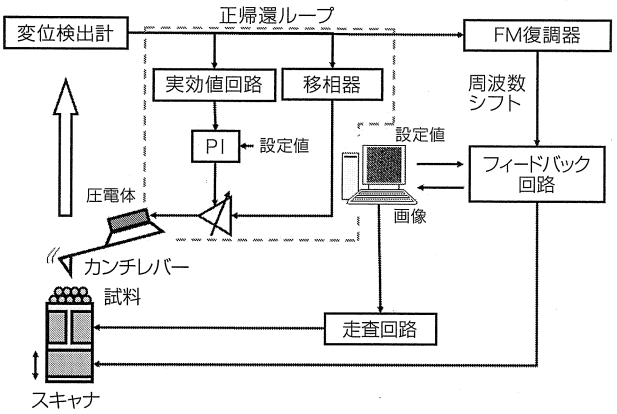


図 2.3.16　周波数変調検出方式原子間力顕微鏡の構成

めには，カンチレバーは曲率半径が小さく，非常に先鋭な探針をもっていなくてはならない．水晶カンチレバーの場合，電解エッチングで先鋭化された金属探針を接着により後から取り付ける必要がある．他方，シリコンカンチレバーの場合，微細加工技術によってシリコン探針がすでに製作されているため，後から取り付ける必要はない．

(d) 周波数変調検出回路

図 2.3.16 は，周波数変調検出法で動作する原子間力顕微境の回路構成を示している．カンチレバーの変位検出計，自動ゲイン制御（AGC）回路，位相シフター，カンチレバー加振用の圧電体からなる正帰還発振系を構成し，カンチレバーをその機械的共振周波数で振動させる．ここで，AGC 回路はカンチレバーを一定振幅で振動させるために使用する．位相シフターは正帰還が最大となるようにカンチレバーの励振信号の位相制御に使用する．探針が表面に接近し，引力相互作用が探針に働くと，カンチレバーの機械的共振周波数が低下する．このカンチレバーの周波数シフトを，位相ロックループ（PLL）回路からなる周波数復調器を用いて検出する．表面凹凸像は，周波数シフトが一定となるように探針-試料間の距離を制御しながら，試料を二次元的に走査することにより測定する．また，探針-表面間のエネルギー散逸は，カンチレバーの振動振幅を一定にするための AGC 回路の制御信号から測定する．

(e) 原子分解能観察例[9)]

図 2.3.17 は，酸化銅 Cu(110)-c(6×2)-O 表面を原子間力顕微鏡で観察した結果である．探針としては，Si カンチレバーを用いた．この探針を，Cu-O のクラスタに弱く接触させて，探針先端を基板材料でコートした．すなわち，探針先端を Cu 原子あるいは O 原子でコートした．図を見てわ

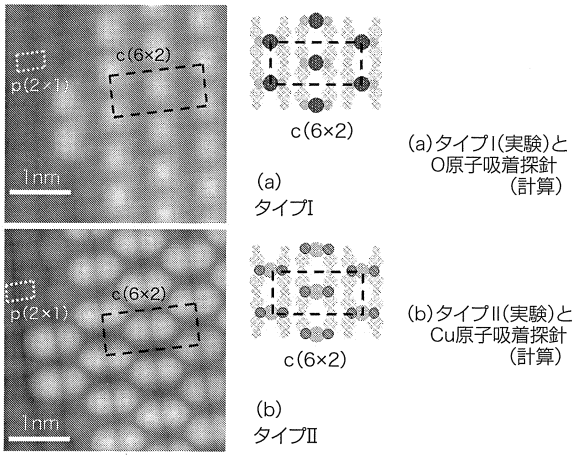


図 2.3.17　Cu(110)-c(6×2)-O 表面の AFM 像

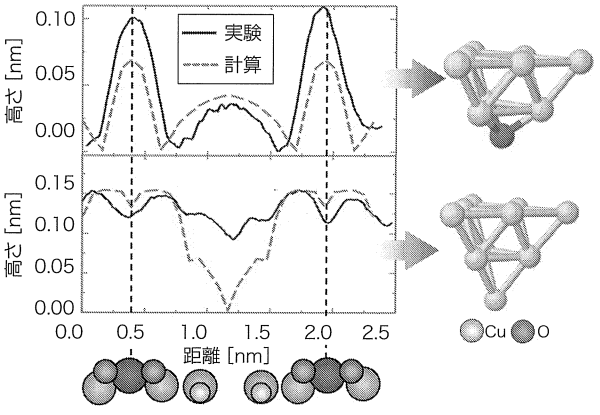


図 2.3.18　Cu(110)-c(6×2)-O 表面の断面図

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 210

かるように，パターンの大きく異なる2種類の画像が得られた．すなわち，タイプIの場合には，Cu(110)-c(6×2)-O表面の最表面のCu原子が輝点として観察され，他方，タイプIIの場合には，最表面のCu原子に隣接するO原子が輝点として観察された．

このような顕微鏡画像のパターンが大きく異なる原因を明らかにするために，実験結果と数値計算結果の比較を行った．図2.3.18は，Cu(110)-c(6×2)-O表面の二つの最表面Cu原子に沿った線上の凹凸の実験結果と数値計算結果である．ここで，実線は実験結果を示し，図(a)はタイプIの場合であり，図(b)はタイプIIの場合である．他方，波線は数値計算結果を示しており，図(a)はO原子の吸着した探針の場合であり，図(b)はCu原子の吸着した探針の場合である．実験結果と数値計算結果がよく一致することから，タイプIの画像はO原子が吸着した探針で得られたものであり，タイプIIの画像はCu原子が吸着した探針で得られたものであることが分かった．このことは，原子間力顕微鏡で得られる画像は，探針と試料表面との間の化学的相互作用を非常に強く反映していること示している．

最近では，原子間力顕微鏡のこのような特長を用いることにより，原子種の識別も可能であることが示されている．原子や分子の識別や結合状態の計測も可能になりつつある[10]．

【文　献（2.3.3(1)）】

1) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber: Phys. Rev. Lett. 56 930 (1986)
2) T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar: J. Appl. Phys. 69, 668 (1991)
3) N. Sasaki and M. Tsukada: Jpn. J. Appl. Phys. 38, 192 (1999)
4) F. J. Giessibl, F. Pielmeier, T. Eguchi, T. An and Y. Hasegawa: Phys. Rev. B 84, 125409 (2011)
5) F. J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher and J. Mannhart: Appl. Surf. Sci. 140, 352 (1999)
6) F. J. Giessibl: Appl. Phys. Lett. 76, 1470 (2000)
7) D. Rugar, H. J. Mamin and P. Guethner: Appl. Phys. Lett. 55, 2588 (1989)
8) G. Meyer and N. M. Amer: Appl. Phys. Lett. 53, 1045 (1988)
9) J. Bamidele, Y. Kinoshita, R. Turanský, S. H. Lee, Y. Naitoh, Y. J. Li, Y. Sugawara, I. Štich and L. Kantorovich: Phys. Rev. B, 86, 155422 (2012)
10) Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita and O. Custance: Nature 446, 64 (2007)

（菅原　康弘）

(2)　液中原子・分子分解能AFM

AFMを用いることで，試料の導電性を問わず，液中においても真の原子・分子分解能観察が可能である．従来，コンタクトモードAFMと呼ばれる比較的簡単な動作モードでのみ原子分解能観察は可能であった．しかし最近では，ダイナミックモードAFMでもそれが可能となり，液中AFMの応用範囲も急速な広がりを見せている．ここでは，これらの動作モードにおける液中原子・分子分解能観察技術の開発経緯や特徴を説明するとともに，代表的な応用事例を紹介する．

(a)　コンタクトモードAFM

AFMで真の原子分解能，すなわち平均化されていない原子レベルの局所分解能を得るためには，探針先端の原子と試料表面の原子の間に働く短距離力を，静電気力やファンデルワールス力などの長距離力に対するよりも高い感度で選択的に検出する必要がある．

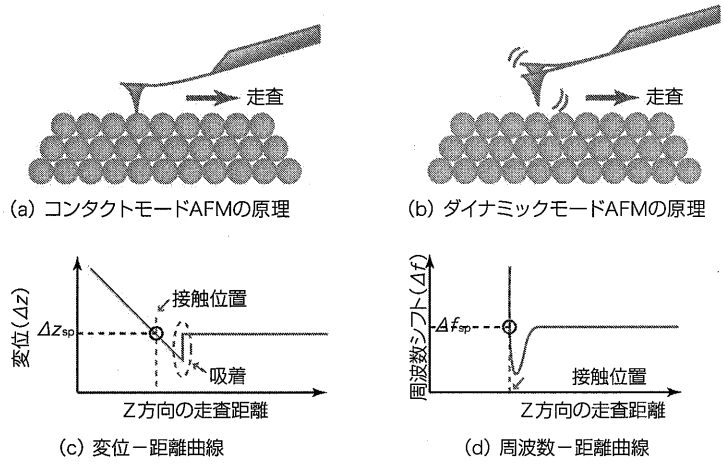
コンタクトモードAFMでは，探針-試料間に働く相互作用力を，それによって生じるカンチレバーの変位量として検出する（図2.3.19(a)）．そのため，長距離力と短距離力に対する感度は同じであり，これらを選択的に検出するメカニズムはない．したがって，長距離力の影響が無視できるような，特別な実験条件でのみ真の原子分解能観察が可能である．

液中環境では，大気中や真空中に比べてファンデルワールス力が大幅に抑制される．また，液中にイオンを加えることにより，静電気力も大幅に抑制できる．したがって，このような条件を満たす溶液環境中では，真の原子・分子分解能観察が可能な場合がある．

1993年，Ohnesorgeらはカルサイト表面の液中観察により，世界で初めてAFMによる液中原子分解能観察を達成した[1]．また，1995年には，Müllerらが紫膜を構成する膜タンパク質であるバクテリオロドプシンの三量体の分子分解能観察を報告し，本手法が比較的柔らかい生体分子の観察にも応用可能であることを示した[2]．その後も，数多くの原子・分子観察例が報告されており，今日でもさまざまな応用分野で活用されている．

コンタクトモードAFMでは，試料に探針を接触させた状態で，水平方向に探針を走査するため，探針-試料間に働く摩擦力により試料にダメージを与えてしまう可能性がある．したがって，基板

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／２章☆コントロールＺ×　2014.02.27 08.54.57　Page 211



(a) コンタクトモードAFMの原理　(b) ダイナミックモードAFMの原理

(c) 変位－距離曲線　(d) 周波数－距離曲線

図 2.3.19　(a),(b)異なるＡＦＭ動作モードの原理，(c),(d)それぞれの動作モードにおけるフィードバック信号の探針-試料間距離依存性

上に弱く吸着させた孤立分子を非破壊観察することは難しい．また，試料に与えるダメージを軽減するために比較的柔らかいカンチレバーを用いる必要があるため，表面近傍で大きな引力が働いた場合に，探針が表面に吸着してしまうという問題点がある．また，カンチレバーの静的な変位量を探針-試料間距離制御に用いるため，長時間の安定性を確保するのが困難である点も実用上は大きな問題である．このような欠点を克服するために開発されたのが，以下に述べるダイナミックモードAFMである．

(b) ダイナミックモードAFM

① 液中原子・分子分解能の実現

ダイナミックモードAFMでは，カンチレバーを機械的に振動させ，探針-試料間相互作用力を，カンチレバーの振動振幅，位相または周波数の変化量として検出する（図2.3.19(b)）．この方法では，探針-試料間の水平摩擦力や，表面への探針の吸着を抑制することができ，試料に対する負荷が大幅に改善できる．この方法による液中原子分解能観察は長年にわたって実現されてこなかったが，最近になってこれを可能とする技術が開発され，注目を集めている．ここでは，この技術革新を成し遂げるために必要だった三つの改善点について説明する．

（ｉ）硬いカンチレバーの利用

AFMでは，カンチレバーの硬さ，すなわち，ばね定数（k）を下げることにより，力分解能を向上させられる．しかし，kが下がると表面への吸着が起こりやすくなるため，それを避けるためにある程度の硬さが必要とされる．ただし，液中においては上記のように長距離力をある程度抑えることが可能であるため，探針の吸着を避けられる場合がある．また，液中AFMの応用分野として大きな地位を占める生体分子イメージングにおいては，柔らかい試料を非破壊で観察するために，比較的柔らかい（$k < 1$[N/m]）カンチレバーを用いる必要があると考えられていた．しかし，原子分解能観察に柔らかいカンチレバーを用いるといくつかの問題点がある．まず，カンチレバーの熱揺動が大きくなる．例えば，0.4 N/mのカンチレバーの場合，室温で約100 pm程度の振幅で熱振動している．したがって，これ以下の分解能で探針先端原子の位置を制御することは不可能である．一方，真の原子分解能観察には，約10 pmの垂直分解能が必要とされるため，この熱振動振幅は大きすぎる．次に，表面への吸着が必ずしも避けられない（図2.3.19(c)）．たとえ長距離力を抑制できても，短距離で働く引力的な溶媒和力は必ずしも抑制できないため，探針の吸着が避けられない場合も多い．そのため，試料表面近傍の非接触領域で探針位置を正確に制御できず，真の原子分解能が得られないことがしばしばある．これらの問題は，比較的硬い（k>10 [N/m]）カンチレバーを用いることで解決できる．

（ii）原子スケールの振動振幅

従来，液中ダイナミックモードAFMではカンチレバーを1～10 nm程度の振幅（A）で振動さ

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 212

せるのが一般的であった．しかし，原子スケールのコントラストの起源となる短距離力は，探針-試料間距離が0.5 nm以下の表面近傍でのみ顕著になる．そのため，1回の振動周期において，短距離相互作用力を探針が受ける時間の割合は非常に短く，ほとんどの時間において長距離力しか検出できないことになる．これを改善するために，$A=0.1\sim0.5$[nm] 程度の小振幅でカンチレバーを振動させる．これにより，常に短距離力を受けられるよう探針先端の位置を制御でき，短距離力に対する感度を大幅に改善できる．ただし，これを実現するためには，上に述べたように，硬いカンチレバーによって高い安定性が得られていることが前提条件となる．

（iii）低ノイズカンチレバー変位検出器

カンチレバーを硬くしたことにより，安定性は増すものの原理的な力検出感度は低下する．しかも，その原理限界のノイズ性能を得ることは，カンチレバーが硬くなるほど困難になる．現在，原子レベルの液中ダイナミックモードAFMで用いられるカンチレバーで，原理限界の性能を得るためには，カンチレバー変位検出器のノイズ密度を，約20 fm/$\sqrt{\text{Hz}}$以下に低減する必要がある．この値は，一般的なAFM装置の性能と比べて約10分の1程度であり，極めて低いノイズレベルに相当する．これまでに，この要求を満たすことのできる変位検出器のデザインがいくつか提案されている[3)~5)]．特に，レーザの強度を高周波変調する方法は[3)]，市販のAFMで一般的に用いられる光テコ方式の変位検出器に，わずかな改良を加えるだけで実現できることから，最も簡便な方法と言える．

② コンタクトモードからの改善点

2005年，福間らは，上記の三つの改良を加えた周波数変調方式のダイナミックモードAFM（FM-AFM）を用いて，ポリジアセチレンの単結晶やマイカのへき開表面を観察し，世界で初めてダイナミックモードAFMによる液中原子・分子分解能観察に成功した[6),7)]．これ以降，世界中のさまざまな研究グループで液中FM-AFMやその応用技術の研究開発が盛んに行われるようになった．以下では，液中FM-AFMの開発によって，従来のコンタクトモードAFM技術に比べて何が進歩したのかを説明する．

（i）局所空間分解能の改善

FM-AFMでは，探針-試料間相互作用力をカンチレバー振動周波数の変化として検出する．小振幅振動を利用したFM-AFMにおいて，この周波数変化量（Δf）は，探針に働く力ではなく，力の垂直方向の勾配に，より強く影響を受ける．したがって，コンタクトモードAFMとは異なり，短距離力に対する感度の方が長距離力に対する感度よりも高い．そのため，FM-AFMのほうが原理的に高い局所空間分解能を有している．例えば，2007年に福間らは，脂質-イオン複合体の空間分布を100 pm以下の極めて高い分解能で計測した[8)]．また，2011年に淺川らは，チュブリン分子表面のαヘリックス構造をサブナノスケールの分解能で計測した[9)]．これらの例に見られる分解能は，いずれも従来のAFM技術によって得られる分解能に比べてはるかに高く，FM-AFMによって空間分解能が改善されることを示している．

（ii）探針位置制御性の改善

液中FM-AFMでは硬いカンチレバーを利用するため，熱揺動が小さく，吸着が生じる可能性も低い．また，Δf信号は，探針が試料表面に接触する前後の原子レベルの接触/非接触領域において急峻に変化する（図2.3.19(d)）．そのため，探針の位置を試料表面近傍においても，原子レベルの精度で制御できる．さらに，コンタクトモードAFMとは異なり，変位信号の直流ドリフトの影響をほとんど受けないため，安定に探針位置を制御できる．2007年に福間らは，脂質膜表面に形成された個々の水和層の上で探針位置を制御して，水和層における水平分布を可視化した[10)]．このような探針位置の精密制御をコンタクトモードAFMで行うことは困難であり，FM-AFMの長所を明確に示す結果と言える．

③ 液中FM-AFMによって可能になった計測

（i）再現性・安定性の良い真の原子分解能観察

液中では，コンタクトモードAFMでも真の原子分解能が得られる場合があるが，それを安定に再現性良く実現することは難しい．それに対し，高い探針位置制御性を持つFM-AFMでは，安定に再現性良く真の原子分解能が得られる．

図2.3.20は，純水中で取得したカルサイト表面の原子像である．コンタクトモードAFMでは，原子スケールのコントラストが得られている場合でも，必ずしも真の原子分解能が得られているとは限らず，図2.3.20(a)に示すように原子ステップがぼやけて観察されることが多い．一方，FM

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 213

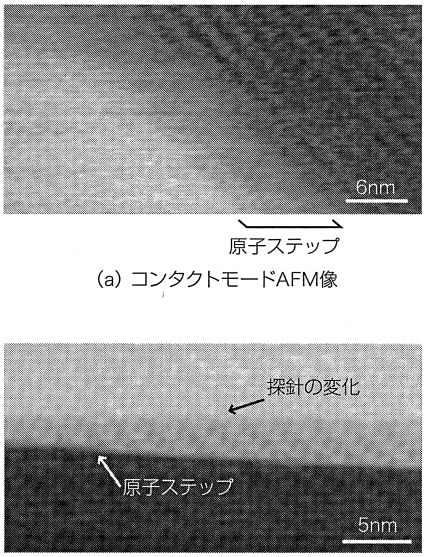


図 2.3.20　純水中で取得したカルサイト表面の原子像

-AFM では，原子レベルの分解能が得られる条件では，ほとんどの場合，真の原子分解能が得られるため，原子ステップも明瞭に観察される（図 2.3.20(b)）．真の原子分解能が得られない状況では，原子数個から数十個分の相互作用を平均化した情報が計測されることになるため，原子ステップや原子欠陥以外の平坦な表面における原子スケールのコントラストも，必ずしも正確でない可能性がある．したがって，真の原子分解能が再現性良く得られる液中 FM-AFM が開発されたことは，信頼性の向上という意味で非常に大きな意味を持っている．

（ii）孤立分子系試料の非破壊観察

上述のように，コンタクトモード AFM では，探針の接触状態を完全に制御することは難しいため，水平方向に走査した際に試料との間に大きな摩擦力が働き，孤立分子系試料などを非破壊観察することは難しい．一方，ダイナミックモード AFM では，探針の接触状態を精密に制御できるため，これが可能となる．例えば，2008 年に福間らは，孤立したアミロイド線維表面の β シート構造をサブナノスケールの分解能で観察することに成功した[11]．また，2009 年に山田らは，孤立した GroEL の分子分解能観察像を示した．これらの成果は，液中 FM-AFM によって液中原子分解能 AFM の応用範囲が格段に広がったことを示している[12]．

（iii）原子レベルの三次元力分布計測

固液界面においては，AFM 探針は固体表面を構成する原子・分子からだけでなく，溶液中の溶媒分子からも力を受ける．もし，溶媒分子が均一に分布していれば，探針を走査しても力に変化はない．しかし，固液界面においては，溶媒分子が固体表面と相互作用することによって，不均一な空間分布を呈する．したがって，固液界面において探針を走査しつつ探針に働く力の変化を記録すれば，溶媒分子の不均一な分布，すなわち溶媒和構造を反映した情報を計測できる．

これを実現する最も簡単な方法は，探針を垂直方向に一次元的に走査して，その間に生じる力の変化を検出し，フォースカーブを得る方法である．しかし，この方法では水平方向に不均一な分布を持つ溶媒和構造を計測することができない．これに対し，個々の溶媒和層の上で探針位置を制御して走査すれば，溶媒和層の水平方向の広がりを可視化することができる[10]．ただしこの方法では，垂直方向の溶媒和構造の変化を計測できない．そこで近年，探針を水平方向だけでなく垂直方向にも同時に走査することで，三次元力分布を計測する手法が提案されている．なかでも，福間らが提案した三次元走査型力顕微鏡（3 D-SFM）法は，従来の FM-AFM 装置の Z 制御信号に変調信号を加算して，それに同期した Δf 信号を検出すればよいため，非常に簡便で動作速度も速い[13]．これは探針位置の非線形ドリフトが避け難い液中環境において，極めて重要な点である．

図 2.3.21 は，3 D-SFM で測定したマイカ/水界面の三次元力分布像である．水平断面には，マイカ表面を構成するシリコン原子に相当するコントラストが見られる．一方，垂直断面には一様に広がった水和層と，局在する吸着水に相当するコントラストが見られる．このような計測が可能になったのは，上述のように液中 FM-AFM が極め

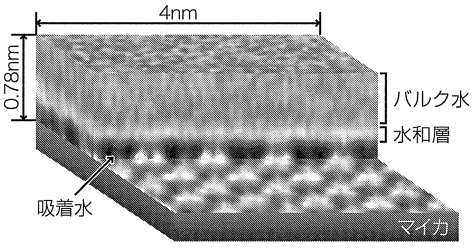


図 2.3.21　マイカ/水界面の 3 D-SFM 像[13]
(Copyright 2010, Institute of Physics)

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 214

て高い局所空間分解能と探針位置制御性を兼ね備えているからにほかならない．

【文 献（2.3.3(2)）】

1) F. Ohnesorge and G. Binnig: Science 260, 1451 (1993)
2) D. J. Müller, F. A. Schabert, G. Büldt and A. Engel: Biophys. J. 68, 1681 (1995)
3) T. Fukuma, M. Kimura, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada: Rev. Sci. Instrum. 76, 053704 (2005)
4) B. W. Hoogenboom, H. J. Hug, Y. Pellmont, S. Martin, P. L. T. M Frederix, D. Fotiadis and A. Engel: Appl. Phys. Lett. 86, 074101 (2005)
5) S. Kawai, S. Kitamura, D. Kobayashi, S. Meguro and H. Kawakatsu: Appl. Phys. Lett. 87, 173105 (2005)
6) T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: Appl. Phys. Lett. 86, 193108 (2005)
7) T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: Appl. Phys. Lett. 87, 034101 (2005)
8) T. Fukuma, M. J. Higgins and S. P. Jarvis: Phys. Rev. Lett. 98, 106101 (2007)
9) H. Asakawa and T. Fukuma: Nanotechnol. 20, 264008 (2009)
10) T. Fukuma, M. J. Higgins and S. P. Jarvis: Biophys. J. 92, 3603 (2007)
11) T. Fukuma, A. S. Mostaert, L. C. Serpell and S. P. Jarvis: Nanotechnol. 19, 384010 (2008)
12) H. Yamada, K. Kobayashi, T. Fukuma, Y. Hirata, T. Kajita and K. Matsushige: Appl. Phys. Express 2, 095007 (2009)
13) T. Fukuma, Y. Ueda, S. Yoshioka and H. Asakawa: Phys. Rev. Lett. 104, 016101 (2010)

（福間　剛士）

(3)　液中高速ダイナミクス AFM

AFMは，無機材料から有機，生体材料に至る幅広い試料の高解像な構造解析に威力を発揮しているが，通常，1枚の画像を取得するのに数十秒～数分の時間がかかる．高速AFMイメージングは，表面構造解析に必要な時間を大幅に短縮できるだけでなく，固体表面で生じるさまざまな動的過程をリアルタイムに観察できることから，AFMの応用範囲が大きく拡大することが期待される．特に，液中環境を舞台とした現象は，析出・腐食・吸着といった固液界面反応，有機分子の自己組織化過程，さらには核酸やタンパク質などの生体分子の機能発現など数多く存在し，その多くが分子の構造変化や分子間相互作用などナノスケールのダイナミクスを伴って進行する．液中高速AFMは，これらのダイナミクス現象をリアルタイムで可視化できることから高い可能性を秘めている．

溶液動作AFMを用いて生物試料の動的過程を観察しようという試みは，AFMの発明後すぐに行われている．1989年には血液凝固因子（フィブリノーゲン）の重合過程を約1分間隔で観察した例が報告されている[1]．その後も，いくつかの生体試料が数十秒～数分のイメージング時間で撮影されているが，数あるAFMによる生体試料観察の報告の中でダイナミクスを観察した例はきわめて少ない．数十秒のイメージングスピードでも捉えることのできる分子過程があまりないためである．また，通常のAFMを高速スキャンしただけでは，生体分子の生理機能や弱い分子間相互作用を乱すことなくイメージングすることは困難であり，最悪の場合には脆い生体分子がプローブにより破壊されてしまう．

AFMは一般に，プローブと試料の相対位置をラスタ走査することで画像を得るため，イメージング速度はX方向の走査速度とY方向の走査線の数で決まる．音叉の振動を利用したり[2]，圧電素子をX方向に正弦波で駆動することで高速スキャンによる機械振動を抑えることができ[3]，高速XY走査は比較的容易に実現できる．コンタクトモードをベースとした高速AFMでは，ビデオレート（33 frames/s）を超える走査性能を実現することも可能である[2),3)]．一方，生体分子や基板に弱く吸着した試料を高速にイメージングするには，試料ステージの高速走査に加えて，プローブが試料に及ぼす力を，弱くかつ走査中に一定に保つことが重要である[4]．そのためには，試料ステージのZ方向動作を制御するフィードバックループに含まれるさまざまなデバイスの遅れ要素を最小限にすると同時に，機械振動を抑えるための技術が必須である．

(a)　高速AFMの要素技術

高速AFMの動作モードには，XY走査によるプローブと試料の摩擦力を低減するためにタッピングモードが使われる[5]．タッピングモードでは，カンチレバーをその機械的共振周波数でZ方向に1～10 nm振動させ，プローブは試料に間欠的に接触する．試料の凹凸が変化するとカンチレバーの振動振幅が変化するが，PID（proportional-integral-differential，比例-積分-微分制御）フィードバック制御により，振動振幅が常に設定値と等しくなるよう試料のZ位置が制御される．ラスタ走査の各ピクセル位置でのPID出力信号をコンピュータに取り込むことで表面形状像を得る．高速イメージングでは，試料ステージのZ方向の移動を十分速くしなければならない，すなわち，高いフィードバック帯域が必要である．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 215

走査範囲 $W \times W$[m^2]の領域を，Y 方向の走査線数 N[本]で，T[s]の時間で1画像を得るには，速度 $V_s = 2WN/T$[m/s]で X 方向の走査を繰り返す必要がある．このとき，試料表面に空間周波数 $1/\lambda$[m^{-1}]の周期構造があると，プローブが試料の凹凸を正確にトレースするには，試料ステージは周波数 $f = V_s/\lambda$ で Z 方向に遅延なく移動することが必要である．現実には，フィードバック制御は後追い制御のため，凹凸の完全なトレースは不可能である．一般にフィードバック帯域は位相が $\pi/4$[rad]遅れる周波数で定義される．

現在，高速AFMのフィードバック帯域 f_B は110 kHzに達しており，通常のAFMの数百倍である．フィードバック制御の許容される位相遅れは，対象とする試料の脆さに依存するが，最大許容位相遅れを θ_m とすると，1画像を撮るのに必要となる最小時間 T_{min} は，$T_{min} = \pi WN/(2\lambda f_B \theta_m)$ と表される[6]．現在，達成されているフィードバック帯域 f_B=110 [kHz] で，例えば $W = 200$ [nm], $N = 100$, $\lambda = 10$[nm], $\theta_m = 20°$ の条件でイメージングできる最少時間は80 msとなる．フィードバック帯域は，閉ループ中に含まれるさまざまな遅れ要素（カンチレバーや Z 圧電体の共振周波数，Q 値，カンチレバーの振幅計測時間，イメージングの設定条件，試料の高さ）で決まる[7]．

① カンチレバー

タッピングモードでは，試料の凹凸はカンチレバーの振動振幅の変化として検出されるため，プローブは1ピクセル内で最低1回は試料をたたかなければならない．また，振幅変化の速い応答のためには，高速AFMでは高い機械的共振周波数をもつカンチレバーが必要となる．一方，低侵襲測定にはカンチレバーはできるだけ柔らかくなければならない．これらの要求を満たすためには，カンチレバーの形状は必然的に小さくならざるを得ない．微小カンチレバーは，オリンパス（株）により製造，販売されており[8]，長さ7～10 μm，幅2 μm，厚さ90～110 nmと通常のカンチレバーの1/10程度のサイズである（図2.3.22）．このカンチレバーのばね定数は0.1～0.2 N/m，溶液中での共振周波数は600 kHz～1.2 MHz，Q 値は2～3程度である．

微小カンチレバーの先端は，曲率25～100 nmのくちばし状になっており，そのままではAFM観察に十分な分解能を得ることは難しい．走査電子顕微鏡チャンバー内にフェノールのガスを導入し，電子線の1点照射によるEBD(electron beam deposition）法で長さ約1 μmのコーン状アモルファスカーボンを形成できる．その後，アルゴン雰囲気中でプラズマエッチングを行うことで，先端曲率半径が4 nm以下の先鋭なプローブが得られる[7]．

② 光テコ光学系

カンチレバーの変位は，光テコ法により検出されるが，高速AFMで使用するカンチレバーのサイズは，前述したように通常のカンチレバーに比べてかなり小さい．振幅を感度良く検出するためには，カンチレバー背面に照射されるレーザ光のスポットサイズは，高NAのレンズを使って回折限界程度まで絞られている．高NAのレンズを用いているので，通常の光テコAFMのように反射光を外に導くことは困難である．カンチレバー背面で反射されたレーザ光は対物レンズにより平行光に戻され，$\lambda/4$ 板と偏光ビームスプリッタにより入射光と分離され，反射光のみが2分割フォト

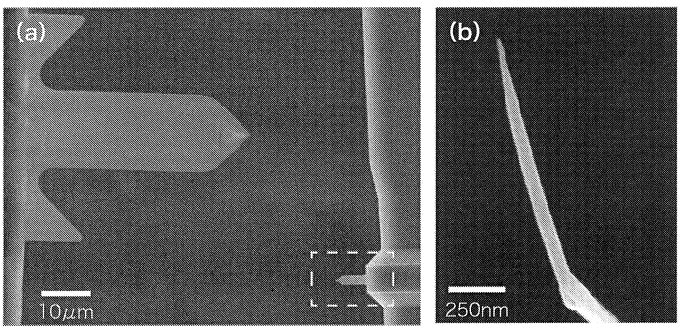


図2.3.22　(a) 高速AFM用微小カンチレバー（右下の破線ワク内）と通常AFM用カンチレバー（左）の比較．(b) 電子線照射で形成されたカーボン探針

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 216

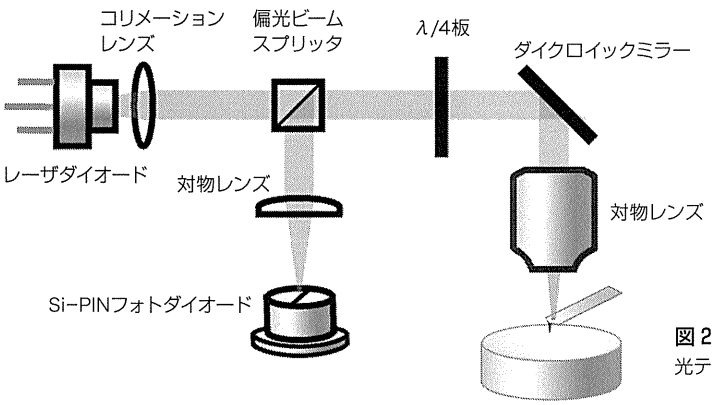


図 2.3.23　微小カンチレバー用光テコ光学系の概略図

ダイオードに入る（図 2.3.23）[4]．広帯域な変位検出を行うために，高速 PIN ダイオードが使われており，プリアンプと 2 分割フォトダイオードの出力差の演算回路を合わせた帯域は 20 MHz 程度である．

③ 高速振幅計測

通常，カンチレバーの振動振幅の変化を検出するためにはロックインアンプ検出や RMS-DC コンバータが使われるが，高速イメージングに必要な応答速度が得られない．そこで，サンプル・ホールド（S/H）法[4]もしくはフーリエ法[9]により高速な振幅検出を行っている．S/H 法では，サイン波振動のピーク値とボトム値の電圧をサンプル・ホールドし，その差を振幅として検出している．S/H のタイミングは，振動信号自身もしくは圧電素子の励振信号に同期した発振器出力から作られる．この方法は，振幅変化を振動の半周期ごとに検出することができ最速の方法であるが，熱ノイズを含んだカンチレバーの振動振幅をそのままサンプリングするので，特に小振幅での計測では S/N が悪くなる．一方フーリエ法では，センサ出力信号の基本波成分のフーリエサイン係数 A およびコサイン係数 B を計算し，$(A^2+B^2)^{1/2}$ を出力する．フーリエ法においては，1 周期の間信号を積算するので高周波数のノイズが平滑化されて S/N が改善される．この計算を FPGA（field-programmable gate array）によって高速デジタル演算することで，1 周期ごとの振幅変化を低ノイズで計測できる．さらに，$\arctan(A/B)$ を計算することで振動の位相変化も検出できる．

④ 高速スキャナ

高速スキャナにはいくつかの性能（高い機械的共振周波数，低周波数領域での無振動，十分な変位量，XY 軸間の小さいクロストーク，小さい Q 値）が要求される．Z 駆動には，片面固定で共振周波数が 190 kHz 程度，最大変位量が 1.5 μm（100 V 印加時）のピエゾ素子が使われ，その上に試料ステージとして円柱状ガラスステージ（直径 1.5 mm，高さ 2 mm）が貼り付けられている[4]．試料基板としてマイカが使用されることが多いが，その場合には，円柱ガラスにマイカディスクを貼り付けて使用する．Z ピエゾの急激な伸縮により，支持部へは大きな激力が働き低周波数での振動を起こす．この激力を緩和するために，二つのピエゾ素子を同時に反対向きに変位させるカウンターバランス法が導入されている[4]．また，Z ピエゾの Q 値を小さくして共振ピークを抑えるために，Z ピエゾ素子と同じ周波数特性を持つ LRC 回路を疑似ピエゾとして利用し，LRC 回路出力の微分成分（速度）を駆動信号に加えることで Q 値を小さくするアクティブダンピング法が使われている[10]．

XY 軸間のクロストークを小さくするために，XY 変位方向に柔らかく，変位に直角な方向に硬いフレクシャー方式が採用されている（図 2.3.24）[4]．X 走査には，ピエゾ素子に三角波信号が印加されるが，三角波の折返し点には高周波信号が含まれるために，ピエゾ素子の振動を励起する．三角波信号のフーリエ変換 $F(\omega)$ を，X ピエゾ素子の周波数特性の逆伝達関数 $G(\omega)$ で周波数フィルタ処理した信号 $F(\omega)\cdot G(\omega)$ を逆フーリエ変換した信号を印加する，すなわちフィードフォワード制御で X ピエゾの振動は抑制されている[7]．

⑤ ダイナミック PID 制御

探針が試料をたたく力を弱くするにはカンチレバーの振動振幅を出来るだけ自由振動振幅に近い値に設定し，フィードバック制御しなければなら

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 217

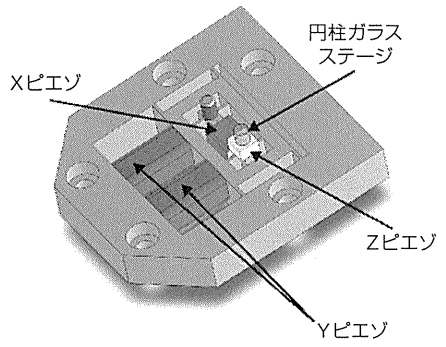


図 2.3.24　高速 AFM スキャナ

ない．しかし，その設定では，試料の急な下り勾配で探針は試料から完全に離れ，再び試料表面に接触するまでに遅れが生じる．この現象はパラシューティングと呼ばれ，フィードバック帯域を下げる大きな要因である．パラシューティング時間を短縮するために，目標振幅値と自由振動振幅の間に閾値を設け，振幅がこの閾値を超えたときに PID 制御のゲインを増加させるダイナミック PID 制御法が開発された[11]．これにより，振幅目標値を自由振幅の 95% 程度に設定しても，パラシューティングは起こらず，探針が試料に弱く接触した状態を維持して高速イメージングが可能になった．

(b) 高速イメージング

上述の要素技術開発により，2008 年頃に溶液中高速 AFM はほぼ完成し，これまでさまざまな試料系に適用されている（5.2 節参照）．例えば，アクチン線維に沿ったオシン V の歩行[12]，バクテリオロドプシンの光励起構造変化[13]，回転軸のない F_1-ATPase で起こる構造変化の回転伝搬[14]，セルロースを分解しながら一方向運動したり交通渋滞するセルラーゼ[15]など，タンパク質の動態や相互作用を，タンパク質の機能を乱すことなく観察することに成功している．天然変性タンパク質のブラウン運動による構造揺らぎ[16]や，分子の拡散過程，結合・解離[17),18)]といった現象も 1 分子で追跡することができる．また，生体分子に限らず，脂質ベシクルや界面活性剤ミセルが基板上で平面膜を形成する過程など，今後の界面化学の研究にも応用できることが示されている[19),20)]．

溶液中高速 AFM は，これまでアンサンブル平均あるいは静止画としてしか観測できなかった生体分子を，1 分子レベルでリアルタイムに可視化できる唯一の技術である．さまざまな計測手法を駆使して明らかにされてきた事実や仮説を，動画によって視覚的証拠として一目瞭然に明らかにすることができる．さらに，従来技術ではとらえることが困難な現象を観察できることから，従来の常識を覆す発見も可能になる．

液中高速 AFM によるダイナミクス計測は始まったばかりで，ユーザの数はまだ限られているが，今後ユーザの増加とともに観察研究はますます活発化し，多くの試料で新しい知見が得られるものと予想される．また，現行の性能にとどまらず，細胞動態の観察が可能な広視野タイプの開発や 1 分子蛍光顕微鏡との融合など現在も装置の改良は進んでおり，さらに応用範囲が広がっていくものと期待される．

【文 献（2.3.3(3)）】

1) B. Drake, C. B. Prater et al.: Science 243, 1586-1589 (1989)
2) A. D. Humphris, M. J. Miles and J. K. Hobbs: Appl. Phys. Lett. 86, 034106 (2005)
3) L. M. Picco, L. Bozec et al.: Nanotechnology 18, 044030 (2006)
4) T. Ando, N. Kodera, E. Takai, D. Maruyama, K. Saito and A. Toda: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 98, 12468-12472 (2001)
5) Q. Zhong, D. Innis. K. Kjoller and V. B. Elings: Sur. Sci. Lett. 290, L 688-L 692 (1993)
6) T. Ando: Nanotechnology 23, 062001 (2012).
7) T. Ando, T. Uchihashi and T. Fukuma: Prog. Surf. Sci. 83, 337-437 (2008)
8) M. Kitazawa, K. Shiotani and A. Toda: Jpn. J. Appl. Phys. 42, 4844-4847 (2003)
9) J. Kokavecz, Z. Tóth, Z. L. Horváth, P. Heszler and Á. Mechler: Nanotechnology 17, S 173-S 177 (2006)
10) N. Kodera, H. Yamashita and T. Ando: Rev. Sci. Instrum. 76, 053708 (2005)
11) N. Kodera, M. Sakashita and T. Ando: Rev. Sci. Instrum. 77, 083704 (2006)
12) N. Kodera, D. Yamamoto, R. Ishikawa and T. Ando: Nature 468, 72-76 (2010)
13) M. Shibata, H. Yamashita, T. Uchihashi, H. Kandori and T. Ando: Nat. Nanotechnol. 5208-212 (2010)
14) T. Uchihashi, R. Iino, T. Ando and H. Noji: Science 333, 755-758 (2011)
15) K. Igarashi, T. Uchihashi et al.: Science 333, 1279-1282 (2011)
16) A. Miyagi, Y. Tsunaka, et al.: Chem. Phys. Chem. 9, 1859-1866 (2008)
17) D. Yamamoto, T. Uchihashi, N. Kodera and T. Ando: Nanotechnology 19, 384009 (2008)
18) H. Yamashita, K. Voïtchovsky et al.: J. Struct. Biol. 167, 153-158 (2009)

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 218

19) M.-C. Giocondi, D. Yamamoto et al.: Biochim. Biophys. Acta.-Biomembranes 1798, 703-718 (2010)
20) S. Inoue, T. Uchihashi, D. Yamamoto and T. Ando: Chem. Commun. 47, 4974-4976 (2011)

（内橋　貴之，安藤　敏夫）

2.3.4　走査容量顕微鏡（SCM）

(1)　SCM法の原理と特徴

走査容量顕微鏡法（SCM：scanning capacitance microscopy）は，1996年頃に米国Digital Instruments社（現在，ドイツBruker AXS社）から装置が市販化され，走査拡がり抵抗顕微鏡法（SSRM：scanning spreading resistance microscopy）とともに，半導体のキャリア濃度分布をイメージングできる手法[1]として解析ツールの役割を担ってきた．SCM法の空間分解能は，プローブの接触面積とキャリア濃度に依存して10～100 nmである．極限微細化されたLSI素子については，空間分解能の高いSSRMや走査非線形誘電顕微鏡の方が適している．その一方で，本節のSCM法は，パワーデバイスなどのディスクリート素子のように穏やかなキャリア濃度勾配を持つ不純物拡散層を持つ試料が対象であり，1×10^{16} cm^{-3}以下のキャリア濃度の観察にも対応できる．

本項では，SCM法に関して，原理と特徴，試料の断面出しの調整法からキャリア濃度の解析までの作業手順について説明し，SiやSiCのパワーデバイス，および，CIGS太陽電池を評価した事例を紹介する．

SCM法の原理を図2.3.25の模式図を用いて説明する．導電性プローブが半導体試料の表面に触れると，薄い酸化膜やショットキー障壁を介し，金属-酸化膜-半導体キャパシタ（MOS：metal-oxide-semiconductor capacitor）構造が形成される．SCMで検出されている領域は，この局所的なMOSキャパシタに相当し，空間分解能はプローブの接触面積とキャリア濃度に依存して10～100 nmである．このとき，半導体試料に約100 kHzの小さなACバイアス電圧が加えられ，MOSキャパシタの空乏層の体積が変調されると，その静電容量の変化が1 GHz帯（UHF）の振幅変調方式電気容量センサによって検出される（定量性はないが，素電荷数個の電荷移動をとらえる感度がある）．

この信号強度は，静電容量Cの微分量(dC/dV)の変化に対応するため，高周波の容量-電圧特性（C-V）曲線の解釈にならって，dC/dV信号の変化から，キャリア濃度Nに関する知見が得られる．dC/dV信号とキャリア濃度Nの関係を図2.3.26に示す．また，dC/dV信号の正負によって，p型半導体かn型半導体かのキャリアタイプの判別が行える．SCM法の他の使い方として，しきい値電圧のシフトに対応するdC/dV信号の変化を読み取ると，結晶欠陥などの固定電荷の有無を調べることも可能になる．

(2)　試料の断面作製方法

試料の断面作製方法については，各種電子顕微鏡法（SEMなど）の場合と概ね同じである．SCM法の場合で留意すべき点は，MOSキャパシタとなる酸化膜を断面に形成する必要があることであ

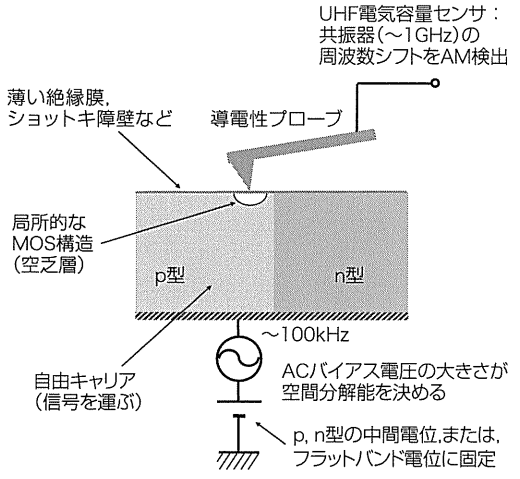


図2.3.25　SCMの装置の模式図

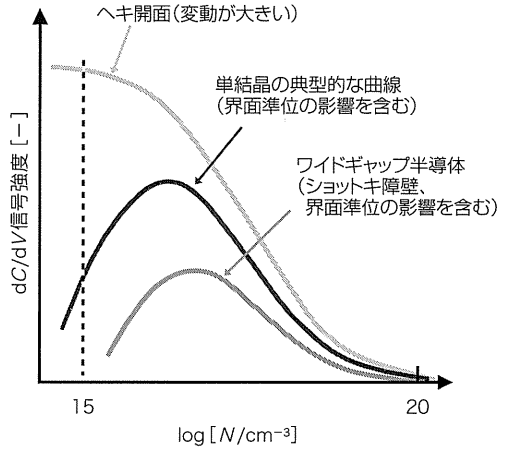


図2.3.26　キャリア濃度NとdC/dV信号の関係

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 219

る．この作業は後のキャリア濃度の定量性に影響を与えるため，安定して dC/dV 信号が得られるように断面作製と合わせて実験条件を最適化する必要がある．自然酸化膜の直接観察については，陽極酸化が起きたり，プローブの走査中に過剰な電荷が注入されたりもする恐れがあり，なるべく避けたい．装置メーカや分析機関で最も多く採られている前処理方法としては，断面作製の最終工程でコロイダルシリカの研磨剤を用いて鏡面加工を行っている．酸化膜の作製には，大気中で低圧水銀ランプによる紫外光を約30分間照射し，発生したオゾンの化学反応によって断面を酸化させるレシピが一般である．

(3)　統計的アプローチによるキャリア濃度の求め方と評価事例

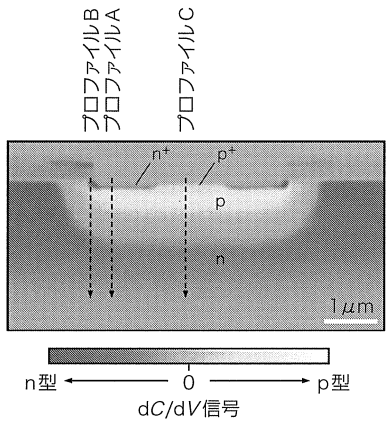
Si のパワーデバイスの MOSFET について，図2.3.27 に，断面のキャリア濃度分布を評価した事例[2] を示す．dC/dV 像のカラースケールで明るい方が p 型，一方，暗い方が n 型を示している．また，p 型半導体層と n 型半導体層の領域に挟まれた無信号領域は pn ジャンクション（接合空乏層）を示す．観察は，大気中・室温で行われた．

図2.3.27(a)の dC/dV 像より，A, B, C の3本のラインデータを抽出し，図2.3.26の関係図にならって，統計的な方法によってキャリア濃度 N を求めた．それらの結果を，図2.3.27(b)に示す．p 型の不純物拡散層に注目すると，キャリア濃度勾配や接合空乏層の広がりのようすが分かり，中央と端部におけるキャリア濃度のピーク値が比較できる．

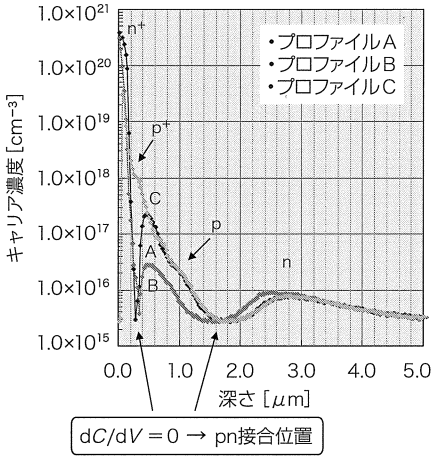
統計的にキャリア濃度を求める方法[3),4)] について述べる．先ず，調べたい試料の測定の前に，規格化した dC/dV 信号（最大値を1とする）とキャリア濃度 N の対応のデータを集めて統計的に有意な関係を調べておく．一般に，dC/dV 信号は断面の界面準位の密度に影響されることが知られている．ばらつきが大きい場合には，断面作製の条件を見直して再現性の向上に工夫されたい．さて，実際に，キャリア濃度を求めてみると，図2.3.26のように（キャリア濃度 N の 10^{17}cm^{-3} 付近にピークがあるため），一つの dC/dV 信号の実験値に対して，低濃度側と高濃度側で二つの解が存在する．そこで，周囲のキャリア濃度の連続性をみて，どちらが適切な解なのかを判定する作業が最後に残されている．

(4)　ワイドバンドギャップ半導体への適用

SiC のようにバンドギャップが広くなると，経験的に得られる信号強度は弱くなるので，図2.3.26のように Si と SiC では別々にキャリア濃度の校正曲線を用意すべきである．それに続く解析の手順として，4H-SiC エピタキシャル層の p 型の不純物拡散層を評価した結果を図2.3.28に示す．キャリア濃度の数桁にも及ぶダイナミックレンジの計算では，2種類のプロファイル（二つの解によるもの）が作成されるので，どちらが正しいのかは，試料の作り手の判断に委ねられる．4H-SiC 結晶系のデバイスでは，ドーパントをイオン注入する製造工程によって表面近傍がアモルファス化したり，結晶欠陥が深さ方向に拡散した



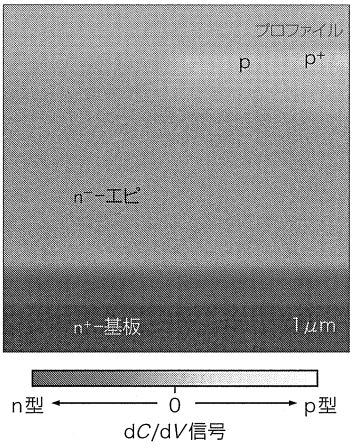
(a) 断面の dC/dV 像



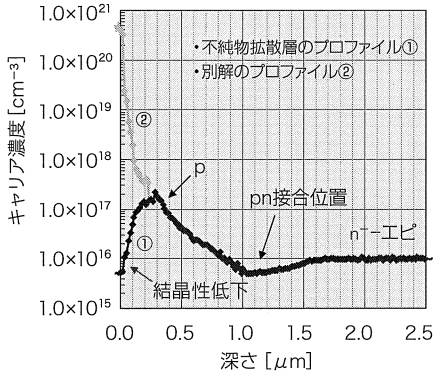
(b) キャリア濃度プロファイル

図 2.3.27　SCM によるSiパワーMOSFETのキャリア濃度の評価事例

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 220

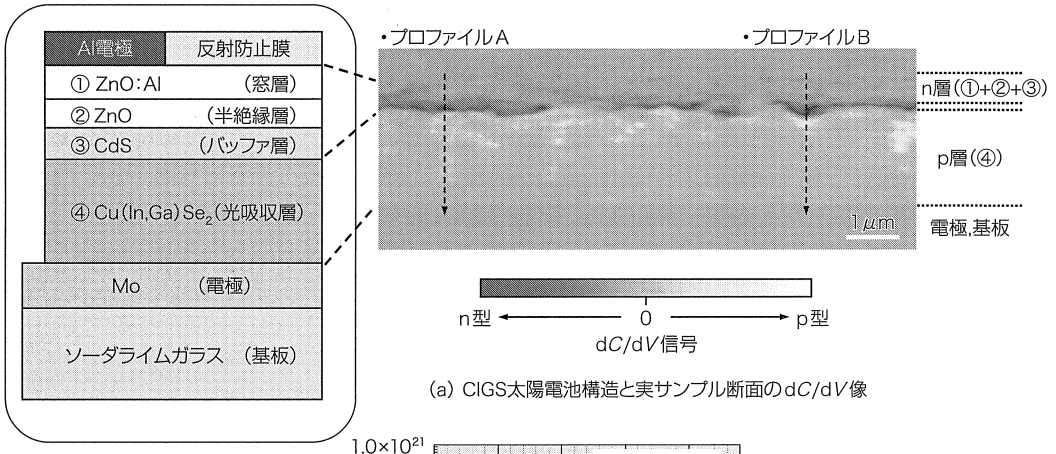


(a) 断面のdC/dV像と解析位置

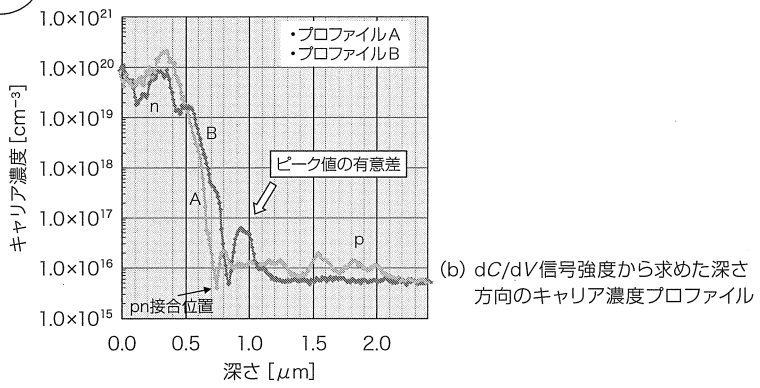


(b) キャリア濃度プロファイル

図 2.3.28　4H-SiC エピ層の不純物拡散層（p型）のキャリア濃度の評価事例



(a) CIGS太陽電池構造と実サンプル断面のdC/dV像



(b) dC/dV信号強度から求めた深さ方向のキャリア濃度プロファイル

図 2.3.29　SCM による CIGS 太陽電池断面のキャリア分布評価

りする報告例がある[5]．これらを考慮すると，図2.3.28(b)では，低濃度側のプロファイルの方が確からしいと推定される．

(5)　CIGS 太陽電池の光吸収層のキャリア濃度分布評価

光吸収層にⅠ-Ⅲ-Ⅵ族化合物の $Cu(In, Ga)Se_2$ (CIGS)を用いた太陽電池は，広帯域波長を有し，高い光吸収係数を持つため，Si系太陽電池以上の高効率化が期待されている．また，Siの資源枯渇を回避する意味でも，省資源・低コスト化として注目されている．近年，CIGS太陽電池については，小面積のセルにおいて，最高変換効率は

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 221

19.9%[6]まで到達し，それに伴い各種SPMを用いたナノスケールの分析ニーズも高まってきている．

SCM法によるCIGS太陽電池の断面の観察結果を図2.3.29(a)に示す．光吸収層内部のdC/dV信号の分布より，p型のキャリアが粒子状に偏在しているようすが確認できる．CIGS結晶系においても，元となるデータが蓄積すれば，SiとSiCと同様に，dC/dV信号強度からキャリア濃度を求めることができる．そのようにして得られた深さ方向のキャリア濃度プロファイルを，図2.3.29(b)に示す．多くのところは$5\times10^{15}cm^{-3}$付近で推移し，粒子状の部位では，ピーク値が$6\times10^{16}cm^{-3}$になっていると推定される．絶対値の定量性については，校正曲線のサンプリング数に限りがあるために課題が残る．しかしながら，SCM法は，実デバイスの断面を見ることで，微小領域のキャリア濃度を数値的に比較できるメリットは大きいと言える．

SCM法を用い，実デバイスの観察，およびキャリア濃度を求める方法を説明した．SCM法はSiのほかに，SiCやCIGSの試料にも適用され，厳密な定量性の要らない用途においては，汎用性が比較的高く，有効な手法である．

【文 献（2.3.4）】

1) P. De Wolf, W. Vandervorst, H. Smith and N. Khalil: J. Vac. Sci. Technol.B, 18(1), 540 (2000)
2) 大塚祐二，藤田高弥：ぶんせき 9, 489 (2008)
3) T. Fujita: J. Vac. Soc. Jpn. 54, No. 7-8, 445 (2011)
4) Takaya Fujita, Akiya Karen, Hiroshi Ito and Daisuke Fujita: J. Surf. Anal. Vol. 19, No. 2, 76-80 (2012)
5) T. Mitani, R. Hattori and M. Yoshikawa: Mater. Sci. Forum, 600-603, 615 (2009)
6) I. Repins, et al.: Progress in Photovoltaics, 16, 235-239 (2008)

（松村　浩司，藤田　高弥）

2.3.5　走査非線形誘電率顕微鏡（SNDM）

固体材料表面の誘電分極分布が，超高分解能で観測できる走査非線形誘電率顕微鏡（SNDM：scanning nonlinear dielectric microscope）が我が国において独自に発明・開発されてきた[1]．本顕微鏡は非常に高感度な静電容量顕微鏡の一種で，最高感度で10^{-22}Fの極微小な静電容量変化を検出でき（前項で述べたSCMよりも3～4桁検出感度が高い），極微小な誘電率の非線形成分をもとらえることが可能である．

この装置を用いて強誘電体分極分布計測[2]，半導体素子中の電荷分布計測[3),4]，次世代超高密度強誘電体記録[5]への応用などが行われてきた．

さらに非線形誘電率の高次項を計測し分解能を高めた高次SNDM法の開発と，これを発展させ探針の摩耗による分解能の低下を起こさない非接触SNDM法の開発により，誘電計測において世界で初めて原子分解能（原子双極子モーメントの観測）が達成されている[6]．

またごく最近では，非線形の5乗項まで検出できる超高次非線形誘電率顕微鏡の開発に成功している[7]．以下それらについて概説する．

試料が誘電体の場合，探針直下の試料表面に垂直方向成分の電束密度D_3と電界E_3の間の関係はその非線形性まで考慮に入れて以下の式のように与えられる．

$$D_3 = P_{S3} + \varepsilon(2)E_3 + \frac{1}{2}\varepsilon(3)E_3^2 + \frac{1}{6}\varepsilon(4)E_3^3 + \cdots \quad (2.3.5)$$

ただしP_{S3}は強誘電体の自発分極を表す．展開係数$\varepsilon(2)$，$\varepsilon(3)$および$\varepsilon(4)$は，それぞれ線形誘電率，最低次非線形誘電率及び高次非線形誘電率であり，2階，3階，4階のテンソルである．線形誘電率を含む偶数階のテンソルは分極の反転に対して符号を変えないが，最低次非線形誘電率を含む奇数階テンソルは分極反転に対してその符号の正負が入れ替わる．よって奇数階テンソルの非線形誘電率を計測することにより，計測対象の極性を知ることができる．

図2.3.30に，SNDM装置の基本構成図を示した[8]．この顕微鏡は，探針直下の静電容量の変化をLC発振器の発振周波数変化に変換し，それをFM復調器とロックインアンプを用いて検出している．

探針直下の静電容量変化ΔC_Sは，式(2.3.5)より，

$$\frac{\Delta C_S}{C_S} = \frac{\varepsilon(3)}{\varepsilon(2)}E_P\cos\omega_P t + \frac{\varepsilon(4)}{4\varepsilon(2)}E_P^2\cos 2\omega_P t \cdots \quad (2.3.6)$$

で与えられることより，図2.3.30において印加交番電圧（電界）と同じ周波数成分（ω_P成分）を同期検波することにより，結晶異方性や分極分布を計測できる．

また計測対象C_Sが半導体素子の空乏層容量の場合には，その変化量ΔC_Sは印加電圧の関数として，

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 222

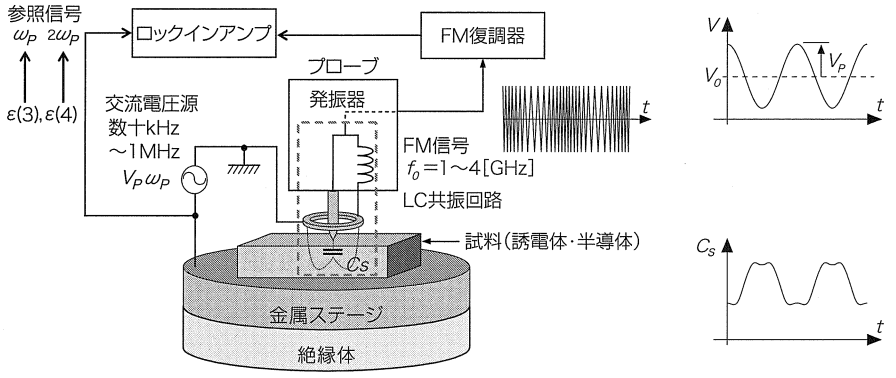


図 2.3.30　SNDM のブロックダイアグラム[8)]

$$\Delta C_S(t)=\left.\frac{dC_S}{dV}\right|_{V_0} V_P\cos\omega_P t+\frac{1}{2}\left.\frac{d^2C_S}{dV^2}\right|_{V_0} V_P^2\cos 2\omega_P t\cdots \quad (2.3.7)$$

と表現される．

図 2.3.31 に，SNDM を用いて計測した PZT 強誘電体薄膜の最低次非線形誘電率（$\varepsilon(3)$信号）を検出した結果を示す[2)]．$\varepsilon(3)$信号は強誘電分極に対して感度があり，分極分布（a–c ドメイン）が非常に明確にとらえられていることが図から分かる．

また本顕微鏡は，その高い感度を生かして，フラッシュメモリ中に蓄えられた蓄積電荷の可視化[4)]や LSI 中のトランジスタのドーパント濃度分布の計測にも用いられる．図 2.3.32 に，東芝製 NAND 型フラッシュメモリのメモリセル（約 50 nm の大きさを持つと考えられる）に蓄積された電子の可視化の結果を示す．また図 2.3.33 に，チャネル長約 40 nm の p チャネルトランジスタのドーパント濃度を定量計測した結果を示す[9)]．

これらの結果より，SNDM は SCM より圧倒的に高分解能であることが分かり，超微細な次世代半導体素子の故障解析等にも応用されていくと考えられる．

さらに SNDM は，その強誘電分極に対する高分解能性を生かして次世代超高密度強誘電体記録装置としても応用され，磁気記録では達成されていない 4 Tbit/inch^2 の記録密度を持つ強誘電体記録にも成功している[5)]（図 2.3.34）．

その後，高次非線形誘電率 $\varepsilon(4)$信号（$2\omega_P$信号）を Z ステージの高さ制御フィードバック信

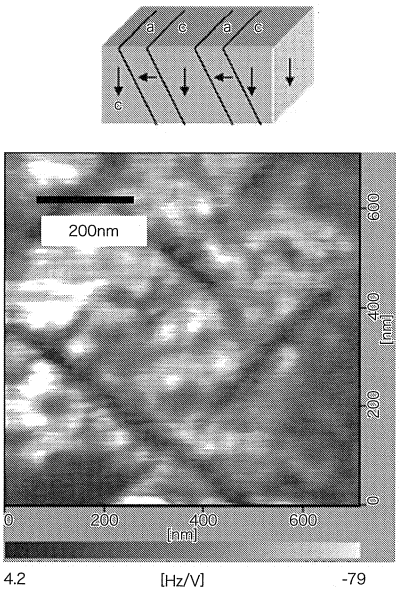


図 2.3.31　PZT 薄膜中の a-c ドメイン分布[2)]

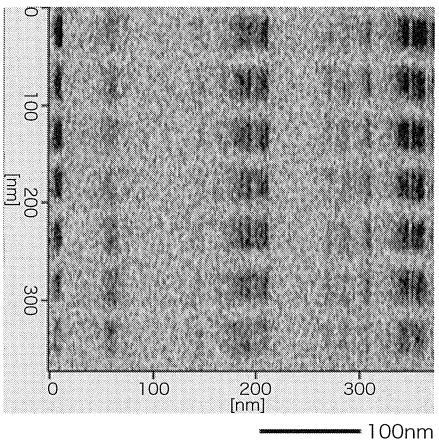


図 2.3.32　東芝製 NAND 型フラッシュメモリ中の蓄積電荷

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 223

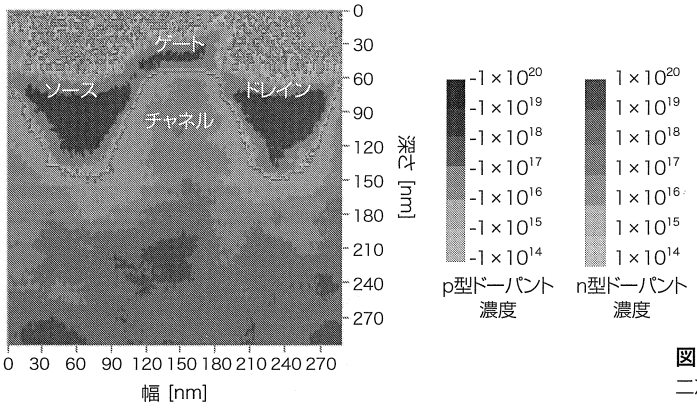


図 2.3.33　p-MOS トランジスタの二次元ドーパントプロファイル [9]

号として使用し，探針の非接触状態を維持しつつ凹凸像と $\varepsilon(3)$ 信号（ω_P 信号：原子双極子モーメント像）の同時取得が可能な非接触式走査非線形誘電率顕微鏡法（NC-SNDM：non-contact scanning nonlinear dielectric microscopy）が開発された．この非接触 SNDM を超高真空中で動作させることにより，誘電計測では初めて原子分解能を達成した．

一例として，図 2.3.35 は Si(111) 7×7 構造を，超高真空型 NC-SNDM で観測した結果である[6]．同図（a）が高次非線形誘電率信号をフィードバック信号として用いた時のピエゾステージの上下動から取得した凹凸像である．また同図（b）が同時に取得した最低次非線形誘電率 $\varepsilon(3)$ 信号像で，原子の双極子モーメントに対応していると考えられている．この場合に，直流バイアス電圧 −0.5 V を印加することにより，アドアトムのコ

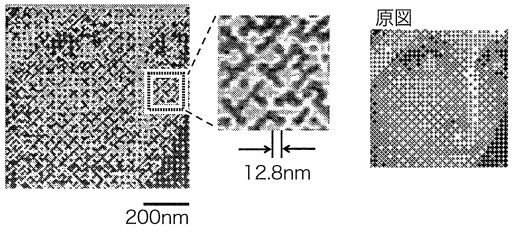


図 2.3.34　強誘電体 $LiTaO_3$ 単結晶に記録された 4 Tbit/inch^2 の密度を持つ実情報記録 [5]

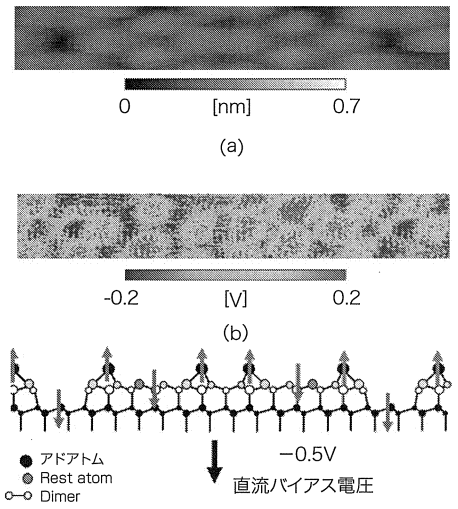


図 2.3.35　Si(111)面 7×7 構造の（a）凹凸像と（b）双極子モーメント像 [6]

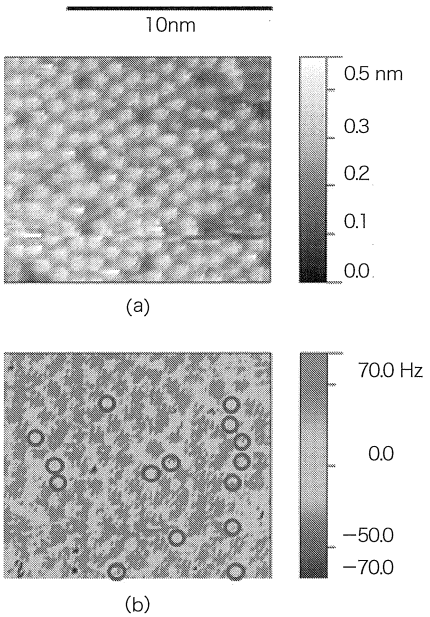


図 2.3.36
水素原子吸着 Si(111)面 7×7 構造の(a)凹凸像と(b)双極子モーメント像（○印で示したアドアトムのダイポールモーメントが 0 になっている）[10]

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 224

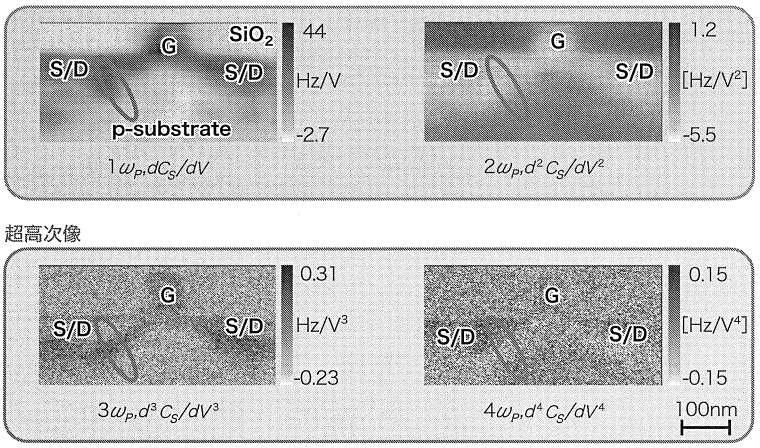


図2.3.37　n－チャネルMOSFET断面のSNDM像[15]

ントラストを強調するようにしている．同図より，Si(111) 7×7 構造が鮮明に分解できており，さらに双極子モーメント像では，アドアトム上で強い上向きの原子双極非モーメントが観測され，それ以外の場所では下向きの双極子モーメントが観測されていることが分かる．アドアトム上では，基板側のSi原子とSiアドアトム間の共有結合に寄与している電子対から，Siアドアトムの正電荷に向けて上向きの双極子モーメントが発生していると考えられる．

このことを裏付けるため，Siアドアトム上のダングリングボンドに水素原子を吸着させることを行った[10]．水素吸着によりアドアトム周辺の電荷分布が対称となり，アドアトム上の双極子モーメントが消失することが考えられる．これを実証した結果が**図2.3.36**であり，同図(a)より水素吸着が起こっても$\varepsilon(4)$信号がその起源である凹凸像には大きな変化は見られず，すべての7×7構造のアドアトムが観測されているが，同図(b)の$\varepsilon(3)$による双極子モーメント像では水素が吸着したアドアトム（○で示している）の双極子モーメントが予想通りほぼ0となっていることが分かる．

このほか，フラーレン分子[11]，グラファイト[12]，$SiTiO_3$[13]やTiO_2[14]等の表面の原子双極子モーメントの観測に成功しているが，詳細については文献を参照されたい．

ごく最近になり，非線形の5乗項（$\varepsilon(6)$：$4\omega_P$項）まで検出する超高次非線形誘電率顕微鏡法も開発され[7]，強誘電体や半導体のより高分解能な計測にも成功している．一例として，チャネル長80 nmのnチャネルMOSFETの断面像を超高次非線形誘電率顕微鏡法で（この場合は$4\omega_P$像まで）計測した結果を**図2.3.37**に示す[15]．探針直下の静電容量の高階の微係数まで観測することにより，ドーパントの濃度分解能が明らかに向上していることが分かる（楕円で囲んだ部分のコントラスト変化に注目）．

以上のように，SNDMは誘電計測で固体表面のさまざまな評価や記録素子等のデバイス応用ができる次世代の新しい計測法になる大きな可能性を持っている．

【文　献（2.3.5）**】**

1) Y. Cho, A. Kirihara, and T.Saeki: Rev. Sci. Instrum. 67, 2297 (1996)
2) K. Matsuura, Y. Cho and R. Ramesh: Appl. Phys. Lett. 83, 2650 (2003)
3) K. Honda and Y. Cho: Appl. Phys. Lett. 86, 013501 (2005)
4) K. Honda and Y. Cho: Nanotechnology, 17, S 185 (2006)
5) K. Tanaka and Y. Cho: Appl. Phys. Lett. 97, 092901 (2010)
6) Y. Cho and R. Hirose: Phys. Rev. Lett. 99, 186101 (2007)
7) N. Chinone, K. Yamasue, Y. Hiranaga and Y. Cho: Jpn. J. Appl. Phys. 51, 09 LE 07 (2012)
8) Y.Cho, S. Atsumi and K. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. 36, 3152 (1997)
9) 樋口　治，本田耕一郎，長　康雄：第57回応用物理学関係連合講演会講演予稿集，20 a-TR-7, p. 06-379 (2010)
10) D. Mizuno, K. Yamasue and Y. Cho: 15 th International Conference on non-contact Atomic Force Microscopy, Abstracts, p. 163 (2012)
11) S. Kobayashi and Y. Cho: Surface Science 606, 174 (2012)
12) S. Kobayashi and Y. Cho: Phys. Rev. B, 82, 245427 (2010)
13) Y. Cho: J. Mater. Res. 26, 2007 (2011)
14) N. Kin and Y.Cho: J. Appl. Phys 107, 104121 (2010)
15) N. Chinone, K. Yamasue, Y. Hiranaga, K. Honda and Y. Cho: Appl. Phys. Lett. 101, 213112 (2012)

（長　康雄）

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 225

2.4 電子線を利用した分析法・構造解析法

2.4.1 電子線マイクロアナライザ (EPMA)[1)~3)]

EPMAは，電子線マイクロアナライザ(EPMA：electron probe micro analyser）の略称である．電子線を照射することで，物質から放出される種々の信号を利用して，その物質のキャラクタリゼーションを行う装置であり，これまで主に固体無機材料の微小部分析装置として広範囲な産業分野で使用されてきた．EPMAの歴史は，Moseley(1887－1915）が1913年に発見した特性X線スペクトルの波数xが原子番号Zに対し，

$$\sqrt{x} = K(Z-s)$$

の関係で変化する法則（Moseleyの法則）を原理として，1949年にフランスのCastaingによって実用化された（Kおよびsはスペクトルの種類によって求まる定数）．

EPMAの特徴の一つに，光学顕微鏡を装備している点がある．EPMAが発明される以前，研究者たちは光学顕微鏡によって形態観察を行い，キャラクタリゼーションの手段としていた．その光学顕微鏡で観察した部位の組成情報を得ることができるという機能は極めて大きな役割を果たすこととなり，普及の要因となった．装置的観点から見ると，EPMAは光学顕微鏡に走査電子顕微鏡および波長分散分光器(WDS)を組み合わせた装置で，複合分析装置の先駆けとも言える．

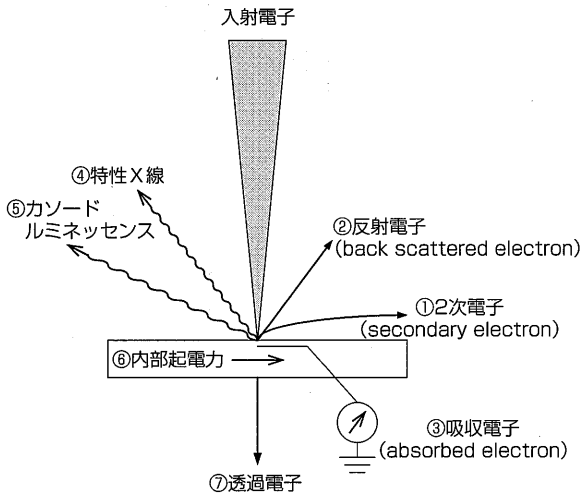


図2.4.1　EPMAで利用される信号

またEPMAは電子線マイクロアナリシス（electron probe micro analysis）の略称でもある．これは電子線を照射して微小部のキャラクタリゼーションを行う分析手法として表される．EPMAを分析手法としてとらえると，走査電子顕微鏡や透過電子顕微鏡に種々の分光器を付属した装置なども広義においてEPMA法の一種と言えよう．本項では分析装置としてのEPMAを解説する．

図2.4.1は，EPMAで利用される各種信号を示したものである．電子線を物質に照射すると，特性X線以外にも2次電子や反射電子，光子などが放出される．入射電子により励起された特性X線は，物質の構成元素を判定する定性分析，各元素の濃度を算出する定量分析，各元素の分布状態を見る面分析と線分析，元素間の化学結合状態を解明する状態分析や組成比分布の統計を散布図で表す相分析などに利用される．また入射電子で励起され，2次的に発生する電子で低エネルギー（50 eV以下）の電子を2次電子と呼んでおり，この2次電子を利用して物質表面の形態観察ができる．入射電子がエネルギーを保ったまま反射（弾性散乱）したり，物質内部に浅く侵入してから反射（非弾性散乱）する電子を利用して物質の密度情報を得たり，結晶方位を解析することも可能である．さらに電子線照射により発光する光（カソードルミネセンス）を利用して半導体のバンドギャップ測定や結晶欠陥の解析などのほか，高分子の構造解析に用いられるケースもある．また内部起電力を利用してIC（集積回路）の不良解析なども行える．

一般的に「SEM像」と呼ばれる画像は，SEM(走査電子顕微鏡）で得られる電子像を示すが，電子像は主に，図2.4.1の①~③の電子を利用したものである．この中で，①の2次電子による拡大像が最も分解能よく形態観察できるため，この2次電子像が「SEM像」と呼ばれている．つまり，EPMAで観察される2次電子像もまた，「SEM像」なのである．

図2.4.2は，EPMAの装置構成である．図中の①~③は，電子線を発生する電子源（電子銃）であり，加速電圧は0.1 kV~30 kVで，汎用的なフィラメントカソードから高輝度な電界放出型まで数種類ある．④~⑧のEOC（electro optical control

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／２章☆コントロールＺ×　2014.02.27 08.54.57　Page 226

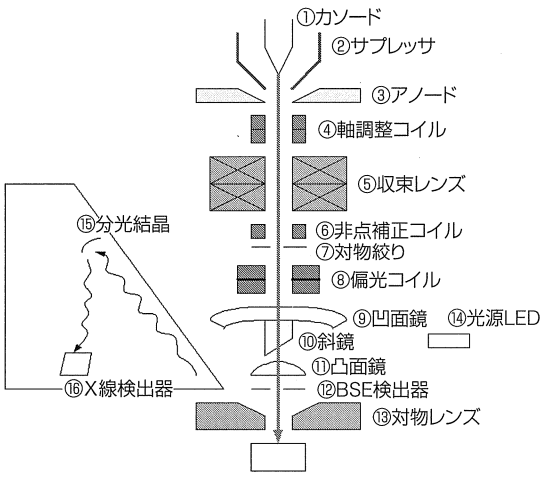


図 2.4.2　EPMA の装置構成

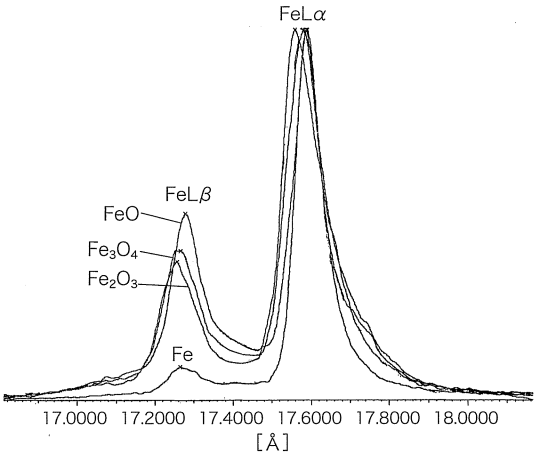


図 2.4.3　EPMA 状態分析スペクトル

column），および⑬の対物レンズによって電子線径や照射電流を制御する．また⑨～⑪は光学顕微鏡で，⑭はその光源である．光路は各ミラーを通じ電子線照射部を照らすため，同部位の観察ができる．⑮～⑯は，波長分散型Ｘ線分光器を構成する分光結晶とＸ線検出器である．

このEPMAに搭載される波長分散分光器（WDS：wavelength-dispersive spectrometer）の特徴は，エネルギー分散分光器（EDS：energy-dispersive spectrometer）に比較して検出感度が高い点とエネルギー分解能に優れている点が挙げられる．EPMAは，この高いエネルギー分解能を活かして状態分析にも利用できる．

図 2.4.3 は，鉄のＬ線系列スペクトルである．遷移金属元素では，Ｌ線に化学結合状態を反映したスペクトルが観測できる．状態分析に利用されるファクタは，$L\beta/L\alpha$ の強度比および $L\alpha$ のピークシフトである．特に，酸化物のスペクトルは，$L\beta/L\alpha$ の強度比が酸素量と一定の傾向にあり，酸素量が増加すると $L\beta$ の比率が低くなる．金属鉄の $L\beta$ 強度が最も低くなる理由については，吸収端による自己吸収の影響が考えられる．

またEPMAの魅力は，元素イメージングによりデータが視覚に訴える力を持っている点にある．図 2.4.4 は，鉛（Pb）フリー半田の接合界面をEPMAで元素イメージングしたデータである．

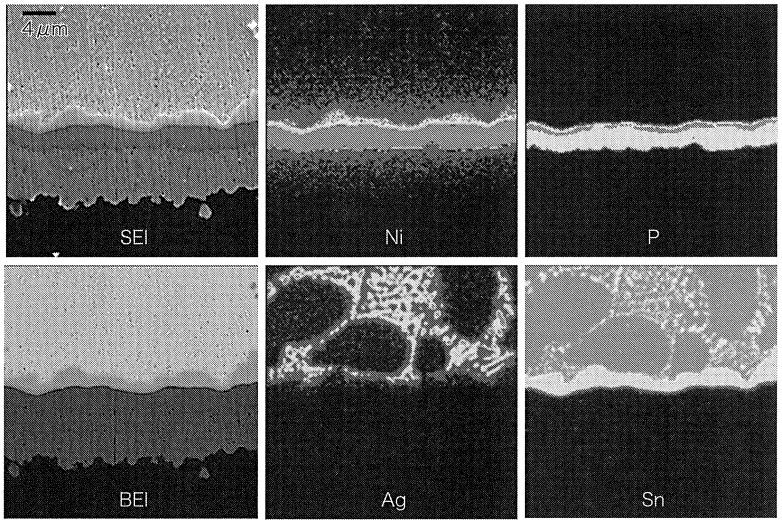


図 2.4.4　元素イメージング（半田接合界面）（SEI：secondary electron image, BEI：backscattered electron image）

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 227

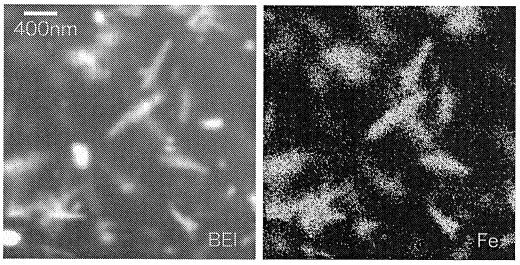


図 2.4.5　元素イメージング（高倍率）

Pb フリー半田の成分である銀（Ag）や錫（Sn）およびメッキ成分であるニッケル（Ni）とリン（P）の分布を表すデータである．半田の接合不良の一つにブラックパッド（black pad）問題がある．この不良原因となる無電解ニッケル（Ni）/リン（P）メッキにおけるリン（P）濃縮によって，リン（P）リッチ層が生成されていることが明瞭に確認できる．

図 2.4.5 は，塗料中の顔料である鉄（Fe）の分布を元素イメージングしたデータ（右側）である．微細なフィラー状の顔料が確認できるが，イメージング分解能は 100 nm 以下である．EPMA の高い分解能はナノテクノロジーの発展に貢献し，今後そのニーズは有機材料や生体試料にも拡大することが予測される．

EPMA による定量分析は，あらかじめ元素濃度が既知な標準試料と分析試料の強度比に原子番号効果や吸収効果，蛍光励起効果などの補正に加え，X 線発生関数のファクタを盛り込んだ ZAF 補正法や検量線法が代表的であるが，元素偏析のある試料やポーラス形状の試料では定量精度は悪くなる．

また，EPMA で利用される特性 X 線は原子核の軌道電子が入射電子の衝突により軌道外へ弾き出され，その空孔に外殻軌道の電子が遷移する時に発生し，そのエネルギー（波長）は準位の差分に相当するため，元素固有となる．一方，直進する入射電子が原子核のクーロン場によって方向を曲げられる時に発生（制動輻射）する連続 X 線はバックグラウンドとなる．特性 X 線の強度は，試料に照射する電子の量（照射電流）と積分時間に比例するが，通常 SEM 像観察では数十 pA～数百 pA の照射電流で使用し，特性 X 線を利用した分析時には，通常 10 nA～1 μA で使用される．そのため，EPMA で分析する試料が絶縁物の場合，大量の電子が帯電（チャージアップ）を引き起こす場合があり，帯電防止として，試料表面に金属コーティングを施したり，イオン液体を塗布したりする．

【文 献（2.4.1）】

1）林　広司：表面科学の基礎と応用 642-649，エヌ・ティー・エス（2004）
2）副島啓義：電子線マイクロアナリシス，日刊工業新聞社（1987）
3）林　広司，他：島津 EPMA 講習会テキスト（2002）

（林　広司）

2.4.2　オージェ電子分光法（AES）

オージェ電子分光法（AES：Auger electron spectroscopy）は，内殻励起状態からの緩和過程（オージェ過程）において発生し，表面から放出されるオージェ電子のエネルギー分布を測定し，表面から数原子層に存在する元素と化学状態を分析する方法である．励起源には，対象となる殻のイオン化エネルギー以上の電子線，X 線，イオンビームなどのプローブが用いられるが，電子線が一般的である．電子線は，電子顕微鏡の技術により細く絞ることが容易なため，表面の局所分析として発展した．

一方，X 線励起による AES は，たとえば X 線光電子分光法（XPS：X-ray photoelectron spectroscopy）では，光電子ピークの化学シフトが小さい元素の化学状態を評価するため，オージェパラメータとして用いられる．オージェ過程等の名前は，1920 年代に Pierre Auger によって成された仕事に由来する[1),2)]．

(1)　AES の原理

オージェ電子の発生過程とエネルギーダイヤグラムを図 2.4.6 に示す．電子線等の励起源を照射することにより内殻準位（K 殻：エネルギー準位 E_K）に空準位ができ，この空準位を埋めようと

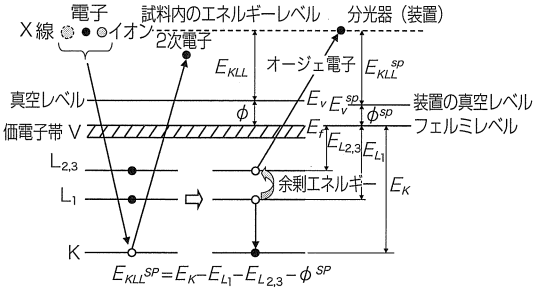


図 2.4.6　オージェ電子の発生過程とエネルギーダイヤグラム

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 228

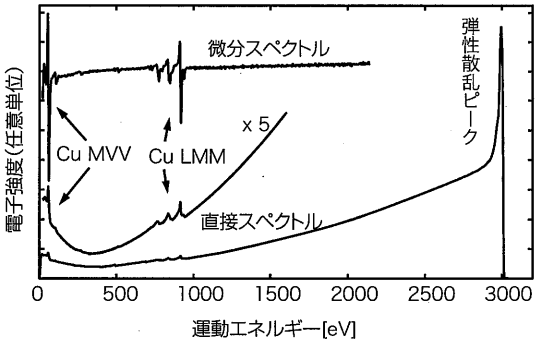


図 2.4.7　清浄な銅表面のオージェスペクトル測定例

して上の準位（L_1 殻：エネルギー準位 E_{L_1}）に存在する電子が落ちる．この準位間のエネルギー（$E_K - E_{L_1}$）は特性X線として放出されるか，または他の準位（$L_{2,3}$ 殻：エネルギー準位 $E_{L_{2,3}}$）の電子に与えられ，オージェ電子として原子外に放出される．図の例のような電子が放出される過程を $KL_1L_{2,3}$ オージェ遷移，あるいはKLLオージェ遷移といい，放出された電子を $KL_1L_{2,3}$ オージェ電子，あるいはKLLオージェ電子という．また，最外殻が価電子帯を形成する場合は，LVV，MVVと記述をすることもある．オージェ電子のエネルギーは，X線励起の場合はフェルミレベル基準で定義されるが，電子線励起の場合は，フェルミレベルまたは真空レベルのいずれかを基準にして定義される．一般的には，オージェ電子のエネルギーは装置の真空レベル基準で測定されるので，オージェ電子のエネルギーは，次式のように表すことができる．

$$E_{KLL} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} - \phi^{SP} \qquad (2.4.1)$$

ここで，ϕ^{SP} は電子分光器の仕事関数である．オージェ電子のエネルギーは，入射電子のエネルギーに依存しない元素固有の値である．また，HとHeはオージェ電子を発生しない．

図2.4.7に，清浄な銅表面のオージェスペクトル測定例を示す．最近の装置は，パルスカウントによる直接スペクトルで測定し，測定後数値微分して表示する．

(2)　AESの装置

一般的なAES測定装置は，励起源となる電子銃，オージェ電子のエネルギーを分析する電子分光器，試料表面をスパッタエッチングするイオン銃，10^{-8}Pa台の超高真空に保持された分析室で構成される．試料は真空を保持したまま交換可能である．電子銃のカソードには，ZrO/Wショットキー電界放出形が用いられ，市販装置ではSEM像で3 nm以下，AES測定時で8 nm以下の空間分解能が得られる．主に用いられる電子分光器は，円筒鏡型分光器（CMA：cylindrical mirror analyzer）と同心半球型分光器（CHA：concentric hemispherical analyzer）である．

CMAは，取込み立体角が大きいので感度が高く，電子銃を電子分光器と同軸に配した場合は，試料傾斜が約±40度の範囲で信号強度に変化がないのが特徴で，試料破壊面のような凹凸のある試料の分析に適している．一方CHAは，高いエネルギー分解能 ΔE での測定が容易で，指向性も高いため，化学状態分析や高い深さ分解能での深さ方向分析に適している．電子分光器は，測定エネルギー E に対して，$\Delta E/E$ が0.1～0.6%にな

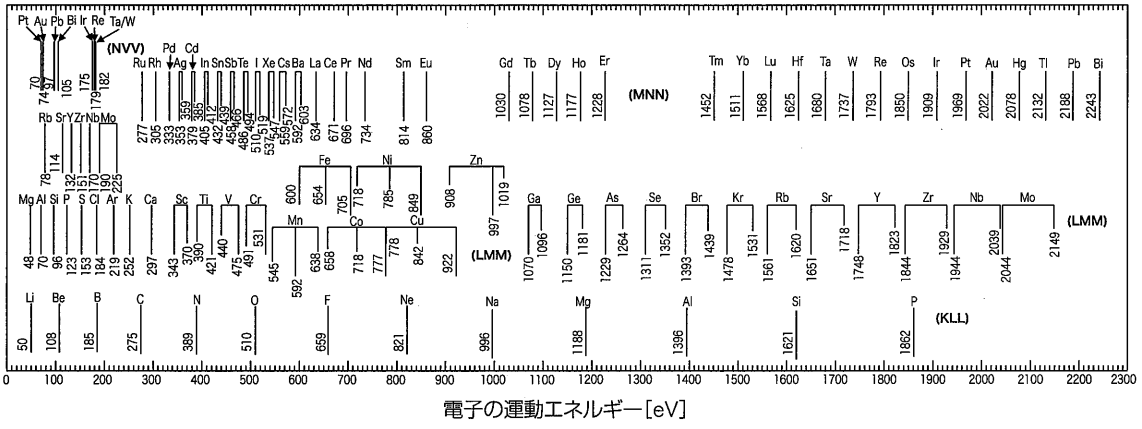


図 2.4.8　オージェピークのエネルギー値

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 229

るよう動作させるのが一般的である．測定は，SEM像で分析場所を特定してから行う．

(3)　定性分析

オージェスペクトルの定性分析を行うには，各元素の強度が一番高いオージェピークで同定するのが一般的だが，通常の試料は複数の元素が含まれるためピークに重なりを生じる場合があり，各元素のピークパターンで同定するのが望ましい．一般的には，原子番号が大きくなるにつれてK殻とL殻のエネルギーの差は大きくなるので，KLLやLMM等同じ遷移の中では，原子番号が大きい元素ほどオージェ電子のエネルギーは高くなる．また，同じ元素の場合，オージェ電子の運動エネルギーは，$E_{MNN}<E_{LMM}<E_{KLL}$である．定性分析に用いる主なピークのエネルギー値を図2.4.8に示す．

(4)　定量分析

AESの定量分析は，オージェピークの微分強度が試料中に含まれる元素の原子濃度に比例すると仮定し，相対感度係数法を用いるのが一般的である．

元素数nのオージェスペクトルの場合，i番目の元素のピーク強度をI_i，相対感度係数をRSF_iとすると，i番目の元素の濃度X_iは，次式のように表すことができる．

$$X_i = \frac{I_i/RSF_i}{\sum_{i=1}^{n} I_i/RSF_i} \qquad (2.4.2)$$

相対感度係数は，元素相対感度係数（ERSF：elemental relative sensitivity factor），原子相対感度係数（ARSF：atomic relative sensitivity factor），平均マトリックス相対感度係数（AMRSF：averaged matrix relative sensitivity factor）の3種類が使われている．ARSFは，マトリックス効果補正で最も影響の大きい密度補正を含むので，ERSFより正確な原子濃度が得られる．またAMRSFは密度，電子の脱出深さ，背面散乱効果，弾性散乱補正等のマトリックス効果補正を含むので，最も定量性の良い結果が得られる．相対感度係数を用いるAESおよびXPSの定量に関しては，指針がJIS化[3]されているので，詳細はそちらを参考にして頂きたい．

(5)　深さ方向分析

AESによる深さ方向分析は，電子材料や金属材料等の層構造材料の界面の評価に広く用いられている．一般的な深さ方向分析は，希ガスイオン照射によるスパッタリングで表面をエッチングしながら測定する．得られた結果は，縦軸を微分モードのオージェスペクトルの最大と最小の強度，または相対感度係数により求めた原子濃度，横軸をスパッタエッチング時間でグラフ表示される．横軸を深さにするには，スパッタ速度が試料の材質や多層薄膜を構成する元素によって異なるため，SiO_2薄膜のエッチング速度の実測値で計算した値を用いるのが一般的である．深さ分解能は，エッチングによる原子のノックオンやミキシング等のダメージを最小限に抑えた条件にすることにより向上する．

例えば，イオン銃の加速電圧を低くし，イオンの入射角を大きくする，試料回転（Zalar回転）[4]，あるいは試料冷却などが上げられる[5]．また，非弾性平均自由行程（IMFP：inelastic mean free path）[6]の小さい低エネルギーのオージェピークを用いた方が，深さ分解能は高くなる．

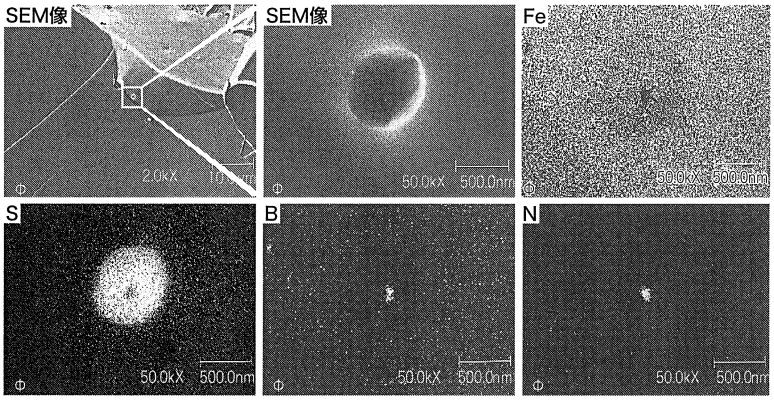


図2.4.9　Fe-60 ppmS-83 ppmB合金破断面の分析

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 230

(6)　線分析，面分析

AESは励起源の電子線を細く絞ることが容易で，かつ試料に特別な調整をせずに高倍率で元素の線分析または面分析ができるのが特徴である．測定は，細かく分割された線または面上の点を電子線走査し，オージェピークの信号強度Pとバックグラウンドの強度Bの差（$P-B$）または（$P-B$）/Bを求める．測定時間は数時間以上かかる場合が多いため，高倍率測定時での分析位置の移動（ドリフト）に注意する必要がある．そのため，装置全体を遮蔽板等で覆い，ソフトウェアによるSEM像のドリフト補正機能を組み合わせる工夫が施されている[7]．

AES面分析の例として，図2.4.9に超高真空下で破壊させた鉄合金の破断面の分析結果を示す．

【文　献（2.4.2）】

1) 後藤敬典，志水隆一：分光研究，31，383-396（1982）
2) 日本表面科学会編：オージェ電子分光法，1-3，丸善（2001）
3) JIS K 0167：2011（ISO 18118：2004）表面化学分析-オージェ電子分光法及びX線光電子分光法-均質物質定量分析のための実験的に求められた相対感度係数の使用指針，日本規格協会（2011）
4) A. Zalar：Thin Film Solids 24，223-230（1985）
5) 荻原俊弥，田沼繁夫，長沢勇二，池尾信行：表面科学13，472-477（1992）
6) S. Tanuma：*Electron Attenuation Lengths in Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*，Edited by D. Briggs and J.T. Grant，259-294，IM Publications and Surface Spectra Limited（2003）
7) D. Sakai，N. Sanada，J. S. Hammond and H. Iwai：J. Surf. Anal. 12，97-100（2005）

（岩井　秀夫）

2.4.3　低速電子回折（LEED）

低速電子回折（LEED：low-energy electron diffraction）は，数十～数百eVの低エネルギー電子を物質の表面に入射させ，電子の表面原子による散乱を利用して表面の原子構造を逆格子空間で観察する方法である．低エネルギー電子の物質中における平均自由行程は小さいため（数Å～数十Å），LEEDは表面に極めて敏感である．

LEEDで用いられるエネルギーの電子は，典型的な結晶における原子間隔と同程度の大きさの波長を持つ．したがって，入射電子は表面を構成する原子を回折格子として回折像（LEED像）を作る．低エネルギー電子の後方弾性散乱断面積は大きいので[1]，通常は表面に対して大きな角度（垂直かそれに近い角度）で電子を入射させ，後方散乱されて出てくる電子を観察する．LEEDでは，導電性のある試料が観察可能である．一般に，絶縁体や有機材料は，試料のチャージアップやダメージの問題で観察できない．しかし，入射電流を絞り，電子が照射されている時間を短くして，MCP（micro channel plate）などを用いて高感度に測定することで，ワイドギャップ半導体を観測した例もある[2]．

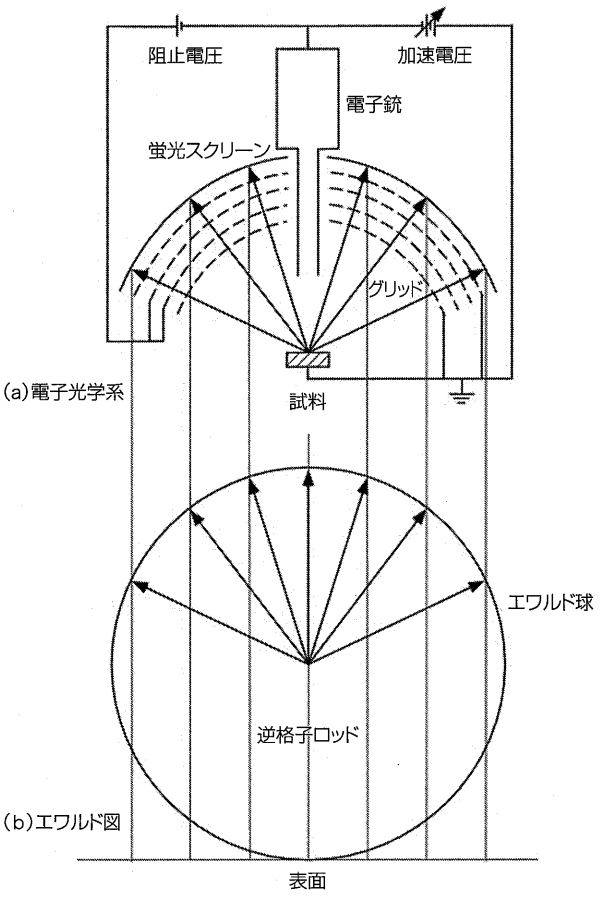


図2.4.10　LEED測定装置

(1)　測定の原理と仕組み

(a) 測定装置[3]

LEEDの測定装置には，①電子光学系，②試料ホールダ(マニピュレータ)，③LEED像の表示・記録システム，の3点が必要である．LEED装置は，超高真空装置の中に組み入れられ，通常，試料の清浄化機構，試料に吸着させる気体の導入機構や，薄膜を付着させる機構を伴う．真空度としては，10^{-7}Pa以下が望ましく，最低でも10^{-7}Pa台の真空度が必要である．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 231

以下では，特に電子光学系について述べる．

現在最もよく使用されている汎用の電子光学系は，試料を中心とした球面状の蛍光スクリーンと，3枚ないしは4枚の同心球面グリッド（100メッシュ程度の金網），スクリーンの中心と試料を結ぶ中心軸上に配置された電子銃（電子源）から構成される（図2.4.10(a)参照）．この配置では，LEED像は試料表面の二次元逆格子と相似形となる．

試料と試料に最も近いグリッドはアースされ，それらの間の空間には，電界が存在しないようになっている．試料表面で散乱された電子は，この電界のない空間を直進する．電子銃は負にバイアスされ，電子銃に加えられる電圧（加速電圧）によって，試料に入射する電子のエネルギーが決定される．試料から非弾性散乱された（エネルギーを失った）電子は，LEED像において強いバックグラウンドを形成し，LEED像のコントラストを悪化させる．そこで，非弾性散乱電子を排除するために，中央1枚（ないしは2枚）のグリッドに，電子銃よりも数V程度，正の電位（阻止電圧）を加える．蛍光スクリーンには，数kVの正の電位が与えられる．グリッドを透過した電子は，蛍光スクリーン付近の高電界により加速され，大きな運動エネルギーを持ってスクリーンに突入し，蛍光スクリーンを発光させる．蛍光スクリーン上に投影されたLEED像は，通常，試料の背後から観察される．ただし，試料の影の部分は観察できない．

そこで，最近の装置の中には，蛍光スクリーンを，金属でなくガラスなどの透明な材料で製作し，スクリーンの背後からLEED像を見るタイプのもの（リバースビューまたはバックビュータイプ）も出回っている．試料から最も遠いグリッドは，阻止電圧が蛍光スクリーン周辺の高電界に影響されないようにアースされる．中央のグリッドを2枚にすると，エネルギー分解能は向上する．同光学系をオージェ電子分光装置としても利用する場合は，グリッドは4枚必要である．

電子銃の基本的な構成は，TVやオシロスコープで用いられているものと同じであり，カソード，アノード，ウェーネルト電極，収束レンズ等からなる．しかし，数十～数百Vの比較的低い可変電圧が加えられるため，全電圧範囲にわたって，また特に低加速電圧において，収束性のよい電子ビームが得られるような工夫がなされている．また電子銃は，蛍光スクリーンの背後からスクリーンの中心を貫いて試料側に出っぱるため，LEED像の中央付近（垂直入射での鏡面反射点近傍）をさえぎることになる．これらを最小限にするため，電子銃のサイズをできるだけ小さくする試みもなされている．

カソードとしては，ヘアピン型のタングステンフィラメント（動作温度2000K以上）が用いられることが多いが，LaB_6のような動作温度の低い（1600K程度）大気暴露に対する耐久性の大きいカソードが利用される場合もある．市販の装置においては，試料表面におけるビームサイズは100eVで直径0.5mm程度，15eVで直径1mm程度である．また，エネルギーの広がりは，タングステンフィラメントで約0.5eVである．

試料ホールダ（マニピュレータ）は，試料を蛍光スクリーンやグリッドの中心に配置し，試料表面上の入射電子ビームの当たる位置を決めるためのx,y,z方向の並進運動と，試料表面内の直交する2軸の回りの回転運動が可能な（できれば試料表面に垂直な軸の回りの回転運動もできる）機能を備えている必要がある．

LEED像を記録するには，ビデオカメラやCCDカメラをパソコンで制御しながらLEED像をパソコンに取り込む方法が最適である[5]．

(b) LEED像の原理と表面構造解析[3),4)]

LEED像がどのようにしてできるかを，運動学的理論を使って簡単に説明する．

運動学的理論においては，LEED像は表面原子位置をフーリエ変換した結果と見ることができる．$M\times N$個の表面原子が二次元的に規則正しく並んでいると仮定すると，この原子配列からの回折強度は，次式の値（構造因子）に比例する．

$$I_{M,N}(\boldsymbol{s}_{/\!/},\boldsymbol{a})=\frac{\sin^2\left(\frac{M}{2}\boldsymbol{s}_{/\!/}\cdot\boldsymbol{a}_1\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{s}_{/\!/}\cdot\boldsymbol{a}_1\right)}\frac{\sin^2\left(\frac{N}{2}\boldsymbol{s}_{/\!/}\cdot\boldsymbol{a}_2\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\boldsymbol{s}_{/\!/}\cdot\boldsymbol{a}_2\right)} \tag{2.4.3}$$

ここで，$\boldsymbol{s}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0$は散乱ベクトル（$\boldsymbol{k}_0$，$\boldsymbol{k}$は入射波と回折波の波数ベクトル）で，$\boldsymbol{s}_{/\!/}$は散乱ベクトルの表面に平行な成分，$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$は二次元格子の基本ベクトルである．

図2.4.11に，式(2.4.3)の右辺第1項のようすを示す（図(a)，(b)は，それぞれ$M=2$と$M=10$の場合である）．式(2.4.3)はラウエ関数と呼ばれ，その強度の極大値（ピーク）は，M，Nの値に

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 232

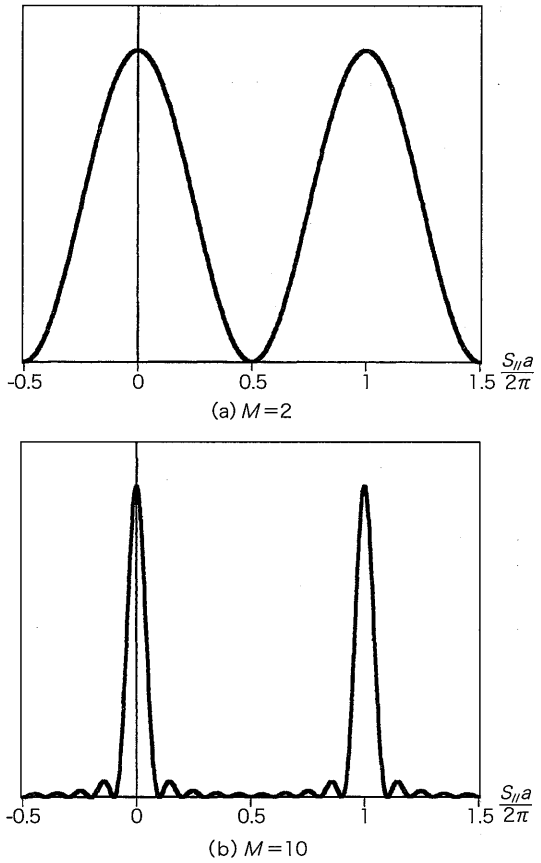


図 2.4.11　ラウエ関数

かかわらず，常に，

$$\boldsymbol{s}_{//}\cdot\boldsymbol{a}_1 = 2\pi h \quad \boldsymbol{s}_{//}\cdot\boldsymbol{a}_2 = 2\pi k \quad (h,k \text{ は整数}) \tag{2.4.4}$$

のときに得られる．これは二次元格子のラウエ条件である．ピークは M あるいは N に反比例して鋭くなる．また，ピークの強度は M^2 あるいは N^2 に比例する．したがって，M，$N\to\infty$ の極限では，ピークは δ 関数的になる．また，図 2.4.11 の横軸は，LEED 像における空間的な位置に対応しているので，ピークが等間隔に並ぶことを示している．

この事実を二次元に拡張すれば，無限に近い広がりをもつ規則格子からの LEED 像が，規則正しく並んだ極めて鋭いスポットからなることがわかる．さらに，LEED 像のスポットの並びとその間隔から，表面の二次元単位格子（あるいは $\boldsymbol{a}_1$ と $\boldsymbol{a}_2$）を知ることができる．

なお，回折の起こる方向は，X 線回折と同様，エワルド作図によっても知ることができる．すなわち，表面は二次元平面と見ることができるので，逆格子空間では表面に垂直に等間隔なロッドが立っている．X 線回折などの場合と同様，逆格子空間にエワルド球を作図したとき，エワルド球の中心からエワルド球と逆格子ロッドとの交点へ引いた矢線の方向が，回折が起こる方向である（図 2.4.10(b)）．

式(2.4.3)において，$M\to\infty$ ではピークは δ 関数的になり，LEED 像に現れる回折スポットは極めて鋭くなることを示したが，実際の LEED 装置では，スポット幅は決して 0 にはならない．これは，電子の入射角とエネルギーに広がりがあるからである．これらの因子によって，可干渉領域の大きさが決まる．すなわち，可干渉領域とは，散乱波がお互いに干渉し合うことが可能な表面の領域の広さを指す．回折スポットは，可干渉領域の広さで決まる幅よりも鋭くなることはできない．入射角や入射エネルギーの分散が大きければ可干渉領域は小さくなるため，観察できるスポットの最小径は大きくなる．汎用の装置では，可干渉領域は 10 nm 程度である[4]．

以上のように LEED 像からは，運動学的理論によって，表面における二次元対称性や表面の結晶学的な秩序の度合いを知ることができる．しかし，LEED では同時に表面構造解析をする，つまり表面原子配列を詳細に決定することができる．そのためには，回折スポットの強度を定量的に測定し，多重散乱を考慮した動力学的理論を用いて解析することが必要である．

(2)　局所構造の解析

汎用 LEED 装置における観察領域のサイズは，一般に 1 mm 程度である．LEED はこの大きさの表面における平均的な構造を解析するのに最も適した方法である．したがって，走査電子顕微鏡（SEM：scanning electron microscope）や走査トンネル顕微鏡（STM：scanning tunneling microscope）のように，局所構造を観察するのには原理的に向いていない．しかし，LEED は SEM や STM とは違った表面の情報を与えるため，LEED による局所構造解析が試みられている．

前述のように，LEED 像は，実際には入射角や入射エネルギーの分散で決まる可干渉領域内の構造を反映している．観察領域は，それよりはるかに大きいが，それは単に可干渉領域からの回折像の重ね合せに過ぎない．可干渉領域内にそれよりも小さい秩序構造（ドメイン）が存在すると，図

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 233

2.4.11 において M が小さくなったことに相当するため，ドメインサイズに応じて回折スポットが広がる．回折スポットは二次元的な構造を持つため，回折スポットの形状を測定すれば，ドメインの大きさの面内方向性がわかる．

このようにして表面の局所構造を調べる方法が，スポット形状解析 LEED 法（spot-profile analysis of LEED）である[4]．この方法で，単結晶基板上のエピタキシャル成長の様式や蒸着膜を構成する三次元島の形状などの解析が行われている．

LEED で局所構造を観察するもう一つの方法は，SEM のようにビームを絞ってマイクロビーム化し，これを試料に照射する方法である．しかし，この方法にはいくつかの問題点がある．その一つは，LEED 像の明るさ（強度）は基本的に入射電流値によって決まるが，狭い領域に入射ビームを集中すると，比較的抵抗率の小さな材料でもチャージアップや試料のダメージを起こしやすくなるという点である．この場合は，抵抗率の大きな試料を測定する場合と同じ配慮が必要となってくる．

第2の問題は，LEED においては電子のエネルギーが小さいために，収束に用いる電子レンズの収差が大きくなり，ビーム径を期待どおりに小さくできないことである．その解決方法の一つは，低速電子顕微鏡（LEEM：low-energy electron microscope）で用いられているようなカソードレンズを使う方法である[6)~7)]．すなわち，電子銃には数～数十 kV の加速電圧をかけるため，入射電子は，試料に近接するカソードレンズに到達するまで大きなエネルギーを持って飛来する．この空間においては，レンズの収差は小さい．

試料は電気的にアースから浮いており，電子銃に対して数～数十 V の正のバイアスを加える．この差が入射電子エネルギーを決める．入射電子はカソードレンズと試料との間で減速されるが，その間隙が小さいため，大きな強度の電場が生じており，収差を小さくすることができる．この方法によって，100 nm 以下の局所構造の解析が可能となっている．

【文 献（2.4.3）】

1) E. Bauer: *Interaction on Metal Surfaces* vol.4, 225, Springer Verlag Berlin (1975)
2) J. Vogt, J. Henning and H. Weiss: Surf. Sci. 578, 57 (2005)
3) H. Sakama and A. Kawazu: Mat. Sci. Eng. R 14, 255 (1995)
4) 坂間　弘：低速電子回折法，ナノテクノロジーのための表面電子回折法，表面科学会，78，丸善（2003）
5) U. Scheithauer, G. Meyer and M. Henzler: Surf. Sci. 178, 441 (1986)
6) W. Telieps and E. Bauer: Ultramicroscopy 17, 57 (1985)
7) K. Ishi and T. Matsuda: Jpn. J. Appl. Phys. 29, 2212 (1990)

（坂間　弘）

2.4.4　反射高速電子回折（RHEED）

表面の構造評価法には，電子線やX線を用いた回折法，イオン散乱法，光電子分光法，そして走査プローブ法などがある．走査プローブ法は最表面の局所領域の原子構造を実空間観察できる．一方，電子線やX線を用いた回折法は，回折図形なる逆空間観察のため，実空間構造情報を得るにはフーリエ変換が必要となる．しかしながら，回折法は電子線やX線の照射領域全体にわたる平均構造情報を得るには有効である．電子線はX線と異なり荷電粒子であるため，試料はチャージアップのない導電材料が求められ，また，電子線照射により，脱離や破壊の生じない金属や半導体が一般に用いられる．本項においては，結晶表面の原子構造の分析，評価そして薄膜成長のその場観察および制御に有効である反射高速電子回折法（RHEED）[1)]について概説する．本手法は装置の簡便性もあり，電子デバイス形成分野では広く用いられている．

電子には粒子性のみならず波動性も有することは 1923 年のド・ブロイによる物質波の提唱にさかのぼる[2)]．1927 年のダビソンとガーマによる低速電子を用いた Ni 単結晶表面の反射回折実験[3)]や，同年のトムソンによる金属薄膜結晶を用いた透過回折実験[4)]から，電子の波動性が実証された．その1年後の 1928 年には，我が国の西川と菊池によって，最初の RHEED 実験が試みられ[5)]，三宅によるエピタキシャル成長観察[6)]や上田の“その場”薄膜成長観察[7)]に引き継がれた．超高真空が広く普及する 1970 年代あたりから，井野らによって，本格的分析手法としての応用が始まった[8)]．

1981 年，ハリスらにより提唱された RHEED 強度振動[9)]を用いた薄膜の原子レベルでの制御法は，今日の量子効果デバイスの形成に必須な手法となっている．

(1)　装置

RHEED では，加速電圧が 10～30 kV 程度の高速電子を用いるため，前方散乱能が高い．そのた

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 234

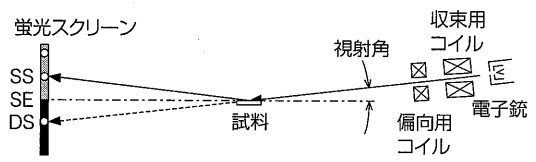


図 2.4.12　RHEED の概念図

め，入射電子は図 2.4.12 に示すように試料表面すれすれに入射し（通常 0°～7°程度の視射角で観察），表面領域で反射回折する電子線群を，その先に置かれた蛍光スクリーンに映し，反射回折図形として観察する．実験装置内は汚染ガスの影響の少ない 10^{-7}Pa 程度以下の超高真空環境が必要である．用いる結晶試料表面は，原子レベルでの平坦性が要求されるが，表面に凹凸や三次元島が形成される場合には，反射回折図形から透過回折図形に変化する．

一般に，電子線のビーム径は 0.1 mm 程度であるが，すれすれ入射のため，試料表面上においては，入射方位を長軸とする極めて細長い楕円形となる．試料幅を，かりに 3 mmとすれば，約 2°以下の視射角では，電子線の一部は試料幅からはみ出し，直接蛍光スクリーンに到達して，直接斑点（DS）を形成する．これと鏡面反射斑点（SS）とを結ぶ線分の垂直 2 等分線がシャドーエッジ（SE）に相当し，その下側は試料の影となり，回折図形は現れない．

電子回折には電子波のコヒーレント性が重要であり，それを決めるのは電子線の発散角とエネルギー変動幅である[10]．一般に，RHEED では短くとも長軸方向（入射方位方向）に 1000 Å程度，短軸方向（入射方位に垂直な方向）に数百 Å程度のコヒーレン長を有する．

入射電子の侵入深さについては，エネルギーや視射角に依存するが，せいぜい 10 Å程度と考えられる．もちろん指数関数的深さ分布を示すとともに，最表面が支配的であることは言うまでもない．また，RHEED 図形内に見られる菊池図形は，数十 Å の深さからの非弾性散乱電子により形成される．

(2)　RHEED 図形の成り立ち

電子は，X 線と比べて原子との相互作用が強く，散乱強度にして 10^6 倍程度大きい．そのため，回折斑点強度を議論するには，電子の多重散乱効果を考慮した動力学的回折理論を用いる必要がある．しかし，回折図形内の回折斑点の幾何学を解釈するだけであれば，1 回散乱を考慮した運動学的回折理論で十分であり，ここでは電子線を結晶に入射した場合，回折電子線はいかなる方向に出射するかを運動学的回折理論に基づいて述べる．

(a) 電子波の波数ベクトル

入射電子波の波長 λ は，プランク定数 h と電子の運動量 p を用いたド・ブロイの関係式から，

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV}} \cong \sqrt{\frac{150.4}{V}}\ [\text{Å}] \qquad (2.4.5)$$

により求められる．ただし，m_0，e，そして V は，それぞれ電子の静止質量，素電荷，そして電子の加速電圧である．例えば，$V=15$ kV の場合，$\lambda \cong 0.1$ Å となり，原子サイズに比べて十分小さく，原子分解能を有することがわかる．式(2.4.5)は，加速電圧 V が 50 kV 程度以下でほぼ問題なく利用できるが，それを超えると相対論効果による電子の質量増加は無視できなくなるため，その補正を施した電子波の波長 λ_r の式

$$\lambda_r = \sqrt{\frac{h^2}{2m_0 eV\{1+eV/(2m_0c^2)\}}} \cong \sqrt{\frac{150.4}{V\{1+V/(1.022\times10^6)\}}}\ [\text{Å}] \qquad (2.4.6)$$

を用いる必要がある．参考までに式(2.4.6)を用いた場合，式(2.4.5)で計算された波長と比べて，$V=50$ kV の場合は 2.4%，$V=100$ kV の場合は 4.6% ほど短くなる．

波の回折現象を扱う場合，電子波を特徴付ける波数ベクトル $\boldsymbol{K}$ を用いる．$\boldsymbol{K}$ の大きさは $1/\lambda$ で定義し，その向きは電子の進む向きに取る．一般に物性論では $\boldsymbol{K}$ の大きさを $2\pi/\lambda$ で定義するが，回折学では簡便のため 2π を省く場合があり，ここではそれに従った．

(b) 一次元格子からの反射回折

例えば，図 2.4.13(a)に示すように，基本格子ベクトル $\boldsymbol{a}$ の周期性を有する一次元格子を考える．この格子に電子波が単位ベクトル $\hat{\boldsymbol{K}}_0$ の方向から入射し，単位ベクトル $\hat{\boldsymbol{K}}$ の方向に反射回折波を生むためには，隣接する格子点 A，B で散乱する電子波の行路差 $\overline{\mathrm{AN}}-\overline{\mathrm{BM}}$ が電子の波長 λ の整数倍でなくてはならない．すなわち，

$$\overline{\mathrm{AN}}-\overline{\mathrm{BM}} = \boldsymbol{a}\cdot\hat{\boldsymbol{K}}-\boldsymbol{a}\cdot\hat{K}_0 = h\lambda \qquad (2.4.7)$$

となる（h は整数）．各格子点は等間隔で並ぶため，式(2.4.7)の条件が成り立つならばすべての

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 235

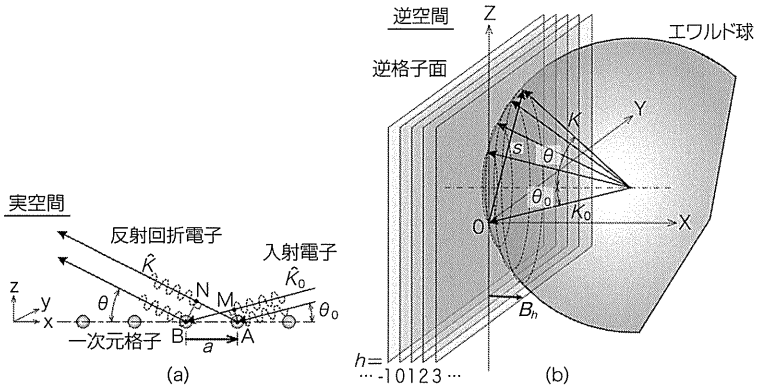


図 2.4.13　一次元格子からの反射回折

格子点からの散乱電子波は強め合う．ここで，式(2.4.8)で定義される入射波数ベクトル $\boldsymbol{K}_0$ および反射波数ベクトル $\boldsymbol{K}$ を用いて，式(2.4.7)を書き直せば式(2.4.9)となる．

$$\boldsymbol{K}_0=\frac{\hat{\boldsymbol{K}}_0}{\lambda},\quad \boldsymbol{K}=\frac{\hat{\boldsymbol{K}}}{\lambda} \tag{2.4.8}$$

$$\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}_0)=h\quad (h\text{ は整数}) \tag{2.4.9}$$

式(2.4.8)からもわかるが，ここでは弾性散乱を考えるため $|\boldsymbol{K}_0|=|\boldsymbol{K}|$ である．散乱ベクトル $\boldsymbol{s}$ は $\boldsymbol{s}=\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}_0$ で定義されるので，式(2.4.9)は，

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{s}=h\quad (h\text{ は整数}) \tag{2.4.10}$$

のラウエの回折条件の式になる．上式から，散乱ベクトル $\boldsymbol{s}$ の $\boldsymbol{a}$ 方向成分は，h/a（h は整数）でなければならないことがわかる．すなわち，図2.4.13(b)に示すように，$\boldsymbol{a}$ 方向に $1/a$ の周期間隔で $\boldsymbol{a}$ に垂直に立ち並ぶ逆格子面を考え，そのような逆格子面上に散乱ベクトル $\boldsymbol{s}$ の終点が乗ればよいことになる．このような空間は，長さの逆数の次元を有するため逆空間と呼ぶ．式(2.4.10)の回折条件を，逆空間を用いて解釈すれば，原点に向かって入射波数ベクトル $\boldsymbol{K}_0$ を引き，そのベクトルの始点を中心として半径 $|\boldsymbol{K}_0|$ の球（これをエワルド球と呼ぶ）を描いたとき，逆格子面とエワルド球との交線（同心円）に向かって反射波数ベクトル $\boldsymbol{K}$ がエワルド球の中心から発生することになる．逆格子面の位置ベクトルは，$\boldsymbol{a}$ の向きに h/a（h は整数）の大きさを有する逆格子面ベクトル $\boldsymbol{B}_h$ が用いられる．

(c) 二次元格子からの反射回折

次に，図2.4.14(a)に示すように，基本格子ベクトル $\boldsymbol{a}$ の周期性のみならず，基本格子ベクトル $\boldsymbol{b}$ の方向にも周期的に格子点が配列する二次元格子を考える．結晶表面は，表面再構成により結晶内部とは異なる場合があるため，表面層の原子配列を二次元格子として扱うのは有効である．また，RHEED における入射電子の侵入深さを考えると，実質的には二次元表面上の原子配列が回折図形を決定すると考えても近似的に許される．

基本格子ベクトル $\boldsymbol{b}$ だけ離れて隣り合う二つの格子点 A，C からの散乱波の強め合う条件は一次元格子の回折条件式(2.4.10)と同様に．

$$\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{s}=k\quad (k\text{ は整数}) \tag{2.4.11}$$

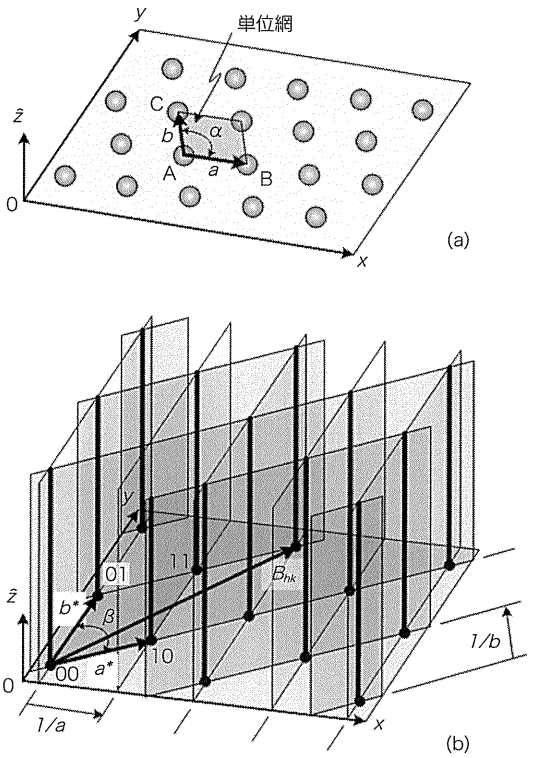


図 2.4.14　二次元格子と逆格子ロッド

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 236

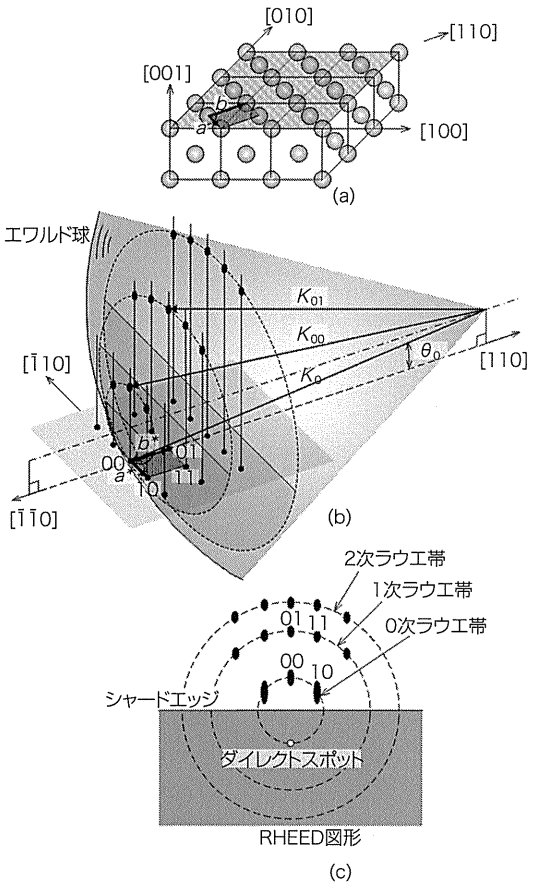


図2.4.15　面心立方格子(001)表面からのRHEED図形

となる．すなわち二次元格子では，式(2.4.10)，式(2.4.11)の二つの条件が同時に成り立つとき，二次元格子全体からの反射回折電子波は強め合う．したがって二次元格子の逆空間は，図2.4.14(b)に示すように，$\boldsymbol{a}$ 方向に $1/a$ の間隔で垂直に立ち並ぶ逆格子面と，$\boldsymbol{b}$ 方向に $1/b$ の間隔で垂直に立ち並ぶ逆格子面との交線，すなわち表面に垂直に立つ逆格子ロッドが逆空間に形成される．この逆格子ロッドとエワルド球との交点が反射波の発生方向を決める．

逆格子ロッドの位置ベクトルである逆格子ロッドベクトル $\boldsymbol{B}_{hk}$ は，$\boldsymbol{B}_{hk}=h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*$（$\boldsymbol{k},\boldsymbol{h}$ は整数）のように，基本逆格子ベクトル $\boldsymbol{a}^*$，$\boldsymbol{b}^*$ の線形1次結合で表され，係数 h と k の組は二次元反射指数に対応する．ここで，それぞれの基本逆格子ベクトルは $\boldsymbol{a}^*=(\boldsymbol{b}\times\hat{\boldsymbol{z}})/S$，$\boldsymbol{b}^*=(\hat{\boldsymbol{z}}\times\boldsymbol{a})/S$ から求めることができ，$\hat{\boldsymbol{z}}$ は表面に垂直な単位ベクトル，S は，$\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ が張る単位網の面積である．

具体例として図2.4.15(a)に示すような面心立方格子の(001)表面に[110]方向から視射角 θ で入射する電子波 $\boldsymbol{K}_0$ を考える．ここでは表面超構造のない理想表面で，図(a)に示す基本格子ベクトル $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ で形成される単位網を考える．この二次元格子に対する逆空間は，図(b)に示すように，逆格子ロッドが周期的に立ち並ぶ．この逆空間の原点に向かって引く入射波数ベクトル $\boldsymbol{K}_0$ の大きさを半径とし，その始点を中心とするエワルド球を描けば，図のように逆格子ロッドとエワルド球との交点は同心円の円弧上に乗る．これらの交点に向かって，エワルド球の中心から反射波数ベクトル $\boldsymbol{K}_{00}$，$\boldsymbol{K}_{01}$，…等が多数生まれる（下付き文字の00,01,…等は二次元反射指数を表し，とくに00は鏡面反射に対応する）．これらの延長線が蛍光スクリーンに到達し，図(c)に示すような円弧状に配置する回折斑点のRHEED図形を形成する．

RHEED図形は，逆格子ロッドの擬立面投影図であるため，低速電子回折（LEED）図形の平面投影図とは異なり，結晶表面の対称性が把握しづらい短所はあるが，逆空間の空間分解能は高いという長所も有している．特に，試料表面上に蒸着源を配備し，薄膜成長のその場観察や原子レベルでの成長制御に利用できることは，最大の特徴である．

応用として，RHEED観察時に表面から放出されるオージェ電子[11]や特性X線[12]の強度を調べることにより，吸着構造や組成の分析も可能とする研究が行われている．最近では，エネルギーフィルタを装備し，回折電子のエネルギー損失スペクトルを取得可能としたり[13]，ワイゼンベルグRHEED法[14]といった新たな表面構造解析法も開発されている．

【文　献（2.4.4）】

1) A. Ichimiya and P. I. Cohen: *"Reflection High Energy Electron Diffraction"*, Cambridge (2004)
2) L. deBroglie: Nature 112, 540 (1923)
3) C. Davisson and L. H. Germer: Phys. Rev. 30, 705 (1927)
4) G. P. Thomson and A. Reid: Nature 119, 890 (1927)
5) S. Nishikawa and S. Kikuchi: Proc. Imp. Japan Acad. 4, 475 (1928)
6) S. Miyake: Sci. Rap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 31, 161 (1937)
7) R. Uyeda: Proc. Phys. Math. Soc. Jpn. 24, 809 (1942)
8) S. Ino: Jpn. J. Appl. Phys. 16, 891 (1977)

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 237

9) J. J. Harris and B. A. Joyce: Surf. Sci. Lett. 108, L90 (1981)
10) J. B. Pendry: *"Low Energy Electron Diffraction"*, pp. 5-6, Academic Press, London (1974)
11) Y. Horio and D. Sakai: Jpn. J. Appl. Phys. 48, 066501 (2009)
12) S. Hasegawa, S. Ino, Y. Yamamoto and H. Daimon: Jpn. J. Appl. Phys. 24, L387 (1985)
13) Y. Horio and T. Hara: Jpn. J. Appl. Phys. 41, L736 (2002)
14) T. Abukawa, D. Fujisaki, N. Takahashi and S. Sato: e-J. Surf. Sci. Nanotech. 7, 866 (2009)

（堀尾　吉已）

2.5 イオンを利用した分析法・顕微鏡法

2.5.1 2次イオン質量分析法（SIMS）

SIMS（secondary ion mass spectrometry）は，イオンビーム（1次イオン）の照射によって固体表面から放出される粒子のうち，イオン化した粒子（2次イオン）を質量分析計で検出する方法であり，1960年代から実用化[1]され，半導体や無機材料から有機・高分子材料および生体試料にまで応用されるようになった．

SIMSでは，水素からウランまでの全元素およびそれらの同位体の質量スペクトル，2次イオン像および深さ方向濃度分布（デプスプロファイリング）など固体表面に関する化学情報がきわめて高感度に得られる．1次イオンビームの照射によって，固体試料の表面から，電子，中性粒子などさまざまな粒子が放出され，それらの粒子のうちイオン化されて2次イオンとなるのは1%以下であるが，SIMSでは多くの元素に対してppm～ppbというきわめて低い濃度範囲で化学種の検出が可能である．発生した2次イオンを質量分析計で検出することにより，質量スペクトル，2次イオン像および元素・分子のデプスプロファイリングから固体表面に関する情報が得られるため，固体試料表面および表面近傍の微量不純物の検出や化学構造の解明などに用いられてきた[1)~4)]．また，2次イオン像によって，試料表層の二次元的およびスパッタリングを併用することによって，三次元的な化学種の分布観察が可能[5)]である．図2.5.1に，SIMSの原理と概要を示す．

SIMSで測定する表面としては，巨大分子の計測などでは最表面1分子層以下を対象とする場合もあるが，最表面の分子層だけではなく最表面から数層の分子・原子層も含めている．たとえ数層を対象としても試料全体に対して表面はごくわずかであり，SIMSによる表面分析では極めて高い感度が要求されるため，測定は超高真空（10^{-5} Pa以下）下で実施される．

(1) スパッタリングと2次イオン生成

SIMSで重要なイオンと固体の相互作用によって生じる現象としては，おもにスパッタリングと2次イオン生成過程が考えられる．イオンと固体表面の衝突で生じる代表的な現象であるスパッタリングは，元素，イオン照射条件，酸素存在下であるかなど雰囲気によって大きく変化する．また，計測される2次イオンの強度が表面の化学状態に依存するため，定量情報を得るためには化学状態と2次イオンとの関係を明らかにする必要があり，計測される2次イオンの生成過程の解明も重要である．

2次イオン生成においては，1次イオン照射によるスパッタリング過程と，イオン化過程の二つの過程が含まれると考えられているが，イオン化がスパッタリングと同時に生じるのか，もしくはスパッタリング後にイオン化されるのかは未解明で，いくつかの理論[1),6)~8)]が提案されている．

大きな運動量を持ったイオンや原子を固体試料の表面に照射すると，イオン，中性粒子，電子や光子などが表面から叩き出（sputtering）される．ただし，イオンや原子が照射された試料内の一部の粒子は，衝突によって変位するが内部にとどまる（反跳：recoiling）．また，入射粒子は散乱（scattering）もしくは固体中にとどまり，注入（implantation）される．1次イオンが固体内を進むときには，弾性衝突による核的阻止能と非弾性衝突に

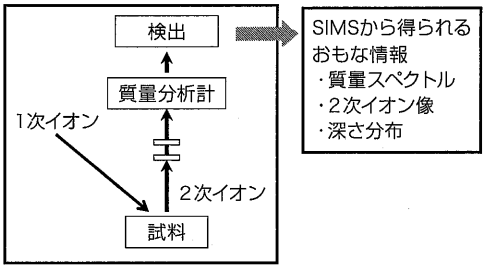


図2.5.1　SIMSの原理

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 238

よる電子的阻止能によって，エネルギーを失っていく．スパッタリング収率は，1次イオンエネルギー，1次イオン種，1次イオンの入射角，試料の種類，温度，スパッタリングの雰囲気（酸素存在下など）などに依存する[1]．低エネルギー領域では，1次イオンのエネルギーの増加に伴ってスパッタリング率も増加するが，エネルギーがある領域を超えると，核的阻止能が減少するため，スパッタリング率は低下する[1)~3)]．

2次イオン質量分析法（SIMS）では，定量分析において元素の2次イオン化率が必要であり，実用的な定量では，母材の種類に応じた相対感度係数（RSF：relative sensitivity factor）がよく用いられる．また，イオン照射によって放出される特定元素の2次イオンの個数と放出された全粒子の個数の比と定義するユースフルイールド（useful yield）も用いられる．

各元素の2次イオン化率は，試料の母材の種類（マトリックス効果）[9),10)]，元素の種類，測定条件等によって変化することが知られている．またマトリックス効果を逆に利用することで，測定感度を上げる方法も研究されている．一般的には，金属[11),12)]，イオン液体[13)]などに2次イオン強度を上げる効果があることが知られており，こうした物質を積極的に利用したmatrix-enhanced-SIMS（ME-SIMS）[11)~14)]と呼ばれる研究も行われている．

(2)　ダメージとスタティック限界

金属などの固体試料表面には，1 cm^{2}あたりおおよそ10^{15}個の原子が存在すると考えられている．SIMSには，後述するように，破壊的な測定と呼ばれているダイナミックSIMS（DSIMS：Dynamic SIMS）と，DSIMSに比べると非破壊的と呼ばれるスタティックSIMS（SSIMS：Static SIMS）がある．

SIMSは，1次イオンを照射して試料表面を破壊しながら測定する手法であるが，1次イオンの照射量が1 cm^{2}あたり10^{12}粒子以下の場合，非破壊的な測定と呼ばれる．1 cm^{2}あたりで考えると，10^{15}個の試料表面の粒子に対して，10^{12}個以下の粒子を照射する場合，一度照射された場所に再び1次イオンが照射される確率は，おおよそ$10^{12}/10^{15}=1/1000$であり，ほとんど起こらないと考えられる．この1次イオン照射の限界値をスタティック限界[15)]と呼び，この限界内での測定をSSIMSと呼ぶ．前述のように，SIMSでは，1次イオンが一度照射された段階で，試料表面で激しい衝突が起こり，分子・原子の配列は著しく乱される．

したがって，同じ場所に再び1次イオンが衝突した際に得られる情報は，最初の衝突と同じとは限らないため，特に有機材料や高分子材料を対象とする場合，最表面の化学情報を得るためにはスタティック限界内での測定が望まれる．

(3)　チャージアップと帯電補正等

SIMSでは，1次イオンを電場で加速して試料に衝突させ，放出される2次イオンを質量分析するため，試料は電位制御が容易な導電物が望ましい．したがって，試料が絶縁物である場合は，試料表面の導電物での被覆や，電子ビーム照射による帯電（チャージアップ）補正など試料表面を電気的に中性化する配慮が必要である．DSIMSでは，主として試料表面を金属薄膜で被覆し，電子銃を併用する処置がとられるが，パルスイオンを用いるSSIMS（後述するTOF-SIMSを含む）では，最表面情報を得る必要があるため，電子ビームのみによって帯電補正する．TOF-SIMSの場合は，1次イオン照射に対応した電子ビームのパルス的照射の制御により，低エネルギー電子線による自由度の高い中和が可能であり，試料状態に応じた最適な測定が期待できる．ただし，高分子材料などを測定対象として詳細な化学構造分析を行う場合などには，電子線による損傷を小さく抑えるために，低エネルギーの電子ビームを用いたよりきめ細かい制御が望ましい[16)]．

(4)　質量分析器とイオン源

固体試料表面から放出されたイオン（2次イオン）は，電場でエネルギーを与えられ，次式に示すように，自身の電荷と質量に依存した速度を得る．

$$qV=\frac{1}{2}mv^2 \qquad (2.5.1)$$

ここで，qは2次イオンの電荷，Vは電圧，mは質量，vは速度を表すものとする．したがって，2次イオンの質量に相当するm/qを質量分析計で求めることにより，化学種の組成分析が可能となる．SIMSでは，扇形磁場（magnetic sector）

表2.5.1　質量分析計の特徴

	扇形磁場	四重極	飛行時間型
質量分解能[M/dM]	＞5000	2000	＞10000
質量範囲（u）	～10000	＜1000	～10000（∞）
透過率	＞20%	～5%	＜50～100%
全質量同時検出	不可/可能	不可	可能

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 239

質量分析計，四重極（quadrupole）質量分析計および飛行時間型（TOF：time of flight）質量分析計が用いられている．各質量分析計のおおまかな特徴を**表2.5.1**に示す．

SIMSでは，100 eV～30 keVのエネルギーを持つ1次イオンが照射され，試料の表面もしくは表面近傍から2次イオンが放出される．SIMSで用いられるエネルギーの範囲では，一般にスパッタリング率は1次イオンビームのエネルギーが高いほど大きくなる．また，一次イオンによって，スパッタされる2次イオン強度やイオン種が異なるため，1次イオンの選択は重要である．現在は，一般的な1次イオンとしてはCs^+，O_2^+，希ガス，液体金属イオン（Bi_x^+，Au_x^+，Ga^+など），C_{60}イオンが用いられることが多く，特にダイナミックSIMS（DSIMS）ではCs^+もしくはO_2^+，最近のTOF-SIMSではBiクラスタイオンがよく用いられる．以前は，液体金属の中ではGa^+が1次イオンのビームの微細化に有利なためTOF-SIMSの1次イオン源として主流であったが，近年Bi，Auなどの金属クラスタイオンの微細化が可能となり，最近の装置ではおもにBiクラスタイオンビームが採用され，さらにC_{60}イオンやArクラスタイオンなどの巨大クラスタイオンもスパッタリング銃および1次イオン源として搭載されるようになった．

DSIMS分野では，1次イオンのエネルギーを小さくしつつ，電流量を維持するイオン銃が開発され，表面近傍のごく浅い領域を高い深さ分解能で測定することも可能となった．

(5)　ダイナミックSIMS（DSIMS）

ダイナミックSIMS（DSIMS：Dynamic SIMS）と，TOF-SIMSなどに代表されるスタティックSIMS（SSIMS）の違いは，1次イオン照射条件から生じる．DSIMSでは，通常，電流密度として10 $\mu A/cm^2$以上が用いられる．この時，放出される2次イオンの多くは，原子イオンや低質量分子イオンである．また，スパッタ速度も大きいため，最表面の情報は得られず，内側の深さ方向の組成分析によく用いられる．1次イオン源としては，おもに電気的陰性元素では負イオン測定でCs^+，電気的陽性元素では正イオン測定でO_2^+が用いられ，質量分析計としては，扇形磁場と四重極質量分析計が一般に用いられる．

DSIMSからは，深さ方向分布（深さ方向分析），質量スペクトル，2次イオン像を得ることができるが，この中においては，スパッタリング率の高いDSIMSの特徴から，深さ方向分布が最も頻繁に測定されている．近年では，薄膜化技術の進歩に伴い，極表面領域の測定が要求されている．すでに言及したように，以前は数十nm以下のごく浅い領域の計測は困難とされていたが，低エネルギー1次イオン照射技術の開発[17),18)]により，数nm～数十nmの深さの情報も得られるようになってきている．

DSIMSは半導体材料，岩石，隕石のような無機試料中の微量物質や同位体の計測によく用いられるが，近年はナノレベルの空間分解能を活かして，生体試料の計測[19),20)]にも用いられるようになった．ただし，DSIMSを用いた生体試料の計測では基本的に元素分析となるため，一般的には試料の同位体標識[17)]などが必要とされる．DSIMSを用いると，凍結した細胞をスパッタしながら計測することにより，元素分布の三次元像[21)]を得ることも可能である．さらに近年では，数十nmの空間分解能でイメージングが得られるきわめて空間分解能の高いDSIMS装置[22)]が市販されるようになった．

(6)　飛行時間型SIMS（TOF-SIMS）

DSIMSに対して，試料の化学構造を保った測定が可能なスタティックSIMS（SSIMS：Static SIMS）が1970年代にBenninghovenらによって開発された．その後，TOF質量分析計（TOF-MS）を用いたSSIMSであるTOF-SIMS（time of flight SIMS）が開発され，現在ではSSIMSのほとんどは，TOF-SIMSである．TOF-SIMSでは，高い質量分解能と広い質量範囲で，全2次イオンを同時に測定する．1次イオンビームを**図2.5.2**に示すように，パルス的に照射することにより，パル

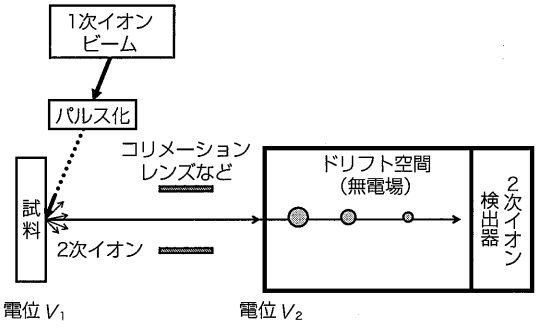


図2.5.2　飛行時間型2次イオン質量分析（TOF-SIMS）の概念

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 240

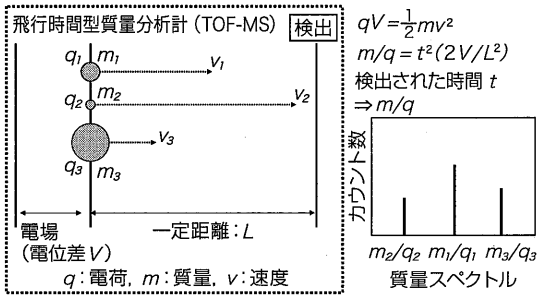


図2.5.3　飛行時間型質量分析計（TOF-MS）の原理

ス的に発生する2次イオンを質量分析計で検出する．「(4)質量分析器とイオン源」の式(2.5.1)に示すように，電荷が等しい異なる重さのイオンは同一エネルギーを与えられるため，図2.5.3に示すように，TOF-MSでは，質量に依存して異なる速度を持つ．ここでの電位差Vは，多くの場合，V_2-V_1（図2.5.2参照）となる．そこで，各2次イオンの同一距離を飛行する時間を計測すれば，質量を求めることができる．ただし，実際に記録される飛行時間には，1次イオンがパルス化されてから試料表面に到達するまでの時間も含まれる場合もある．

一般的なTOF-SIMSは，DSIMSと同程度のエネルギーのイオンビームを，パルス的に試料に照射することによって，実質的に試料を非破壊的に測定する．TOF-SIMSでは，1次イオン照射量がDSIMSに比べて極端に少ないため，一度1次イオンが衝突した場所に再びイオンが衝突する確率は，無視できるほど小さい．このような低電流密度の測定は，飛行時間型質量分析計（TOF-MS）が高感度であり，高質量分解能を持つため可能となった．

市販されているTOF-SIMSの一部は，1次イオンビームを連続的に試料に照射し，2次イオンをパルス的に質量分析計に導入してTOF-MSで検出する方法をとるものもある．非破壊性の高い巨大クラスタイオン（C_{60}かArクラスタイオン）を1次イオン源として用いる場合は，1次イオンビームを連続照射[21]しても化学構造を保持したスペクトルを得ることができる．

TOF-SIMSの出現によって，理論的には質量スペクトルの上限がなくなり，また，高質量イオンの測定において特に感度が増加したため，化学構造情報を容易に得ることができるようになった．その他のTOF-SIMSの特徴としては，1次イオン照射量がDSIMSと比べて極端に少ないために帯電が起こりにくく，絶縁物測定が容易であり，微細1次イオンビームを用いるためイメージングに有利であることが挙げられる．

一般的なTOF-SIMSにおいては，高質量イオンを検出する際には，最初に照射された1次イオンパルスによる一連の2次イオンを，次のパルスによって発生した2次イオンが検出器に到達する前に検出し終える必要がある．つまりTOF-SIMSはパルス的な1次イオン照射でも2次イオンが十分検出できるほど高感度であり，試料最表面からの分子イオンの検出に適しているが，試料内部（バルク）分析においては，1次イオンの連続照射によって2次イオン放出量が圧倒的に多いDSIMSの方が感度は高いことになる．したがって，TOF-SIMSは深さ方向分析には不向きであったが，スパッタリング用イオン銃と分析用イオン銃を併用することによって，深さ方向分析や三次元分布計測[23]も行われるようになった．図2.5.4に，TOF-SIMSスペクトルと2次イオン像および深さ方向分析の例を示す．

また，TOF-SIMSに要求される化学構造評価では，高い質量分解能と正確な質量較正が望まれる．飛行時間から質量を換算して，直線回帰する質量較正には3点以上の2次イオンピークが必要であり，TOF-SIMSにおける正2次イオン測定の場合は，一般的にCH_3^+，$C_2H_3^+$，$C_3H_5^+$の3点がよく用いられるが，これらに加えて，$C_4H_5^+$，$C_6H_5^+$，$C_4H_7O^+$を用いると，より高精度な質量較正が可能と報告されている[24]．

TOF-SIMSは，有機・高分子およびバイオ材料の分析に用いられることが多く，たとえば，材料の表面化学修飾工程の化学構造および分布に基づいた評価[25]，高分子[26]やタンパク質[27)~30)]の配向評価などに応用されている．さらに，金属クラスタイオンの普及によって高質量ピークの高感度検出が可能となったため，動物[31)~36)]および植物組織[37)~39)]における特定の物質の分布評価にもよく用いられている．一般的な装置でも，m/zが1000以上の2次イオンの検出は可能となったが，イメージングの観点では，m/zが1000程度[40),41)]までが比較的容易に観測できる．また，C_{60}やArクラスタなどの巨大クラスタイオン源を用いることによって，有機・高分子およびバイオ試料のダメージを抑えたスパッタリング[42),43)]が可能となったため，有機系材料の深さ方向分析[30]にも

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 241

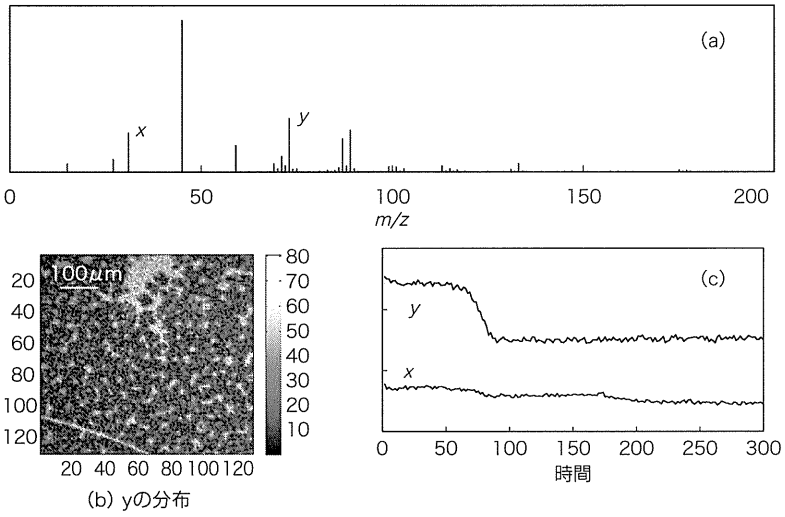


図 2.5.4　TOF-SIMS スペクトル（a）と2次イオン像（b）および深さ方向分布（c）

用いられている．

さらに，これらの巨大クラスタイオン源がTOF-SIMSの1次イオン源として用いられるようになり，高質量ピークがこれまで以上に高感度に検出できるようになった．特にArクラスタイオン源を用いた場合は，分子量数万のタンパク質の分子イオン検出に成功[44]している．ただし，一般的なTOF-SIMSの空間分解能は1次イオン源のビーム径に依存するため，液体金属系のイオン源ほど収束できない巨大クラスタイオン源では，1 μmを下回る高い空間分解能を得ることは極めて困難である．

(7)　2次中性粒子質量分析法（SNMS）

照射した1次粒子がイオンであっても，スパッタされる粒子の大部分は中性粒子である．したがって2次粒子の検出としては，イオンを検出する代わりに中性粒子を検出することも可能である．近年，レーザを用いたポストイオン化とGaイオンビームを組み合わせたレーザSNMS（secondary neutral mass spectrometry）[45),46)]の開発が改めて行われており，レーザ技術の進歩に伴い，有機系物質の高感度検出が可能となった．

(8)　SIMSデータ解析法

SIMSスペクトルデータは多くの有用な情報を含んでいるが，正確な解釈は簡単でない場合が多い．特にTOF-SIMSスペクトルでは，フラグメント化や2次イオン化の過程が分からない有機・高分子およびバイオ試料の解釈が難しい場合が多い．たとえば，ほぼ同質量で化学組成の異なる2次イオンピークの重ね合せによって，特に高質量2次イオンピークの同定が困難となる場合がある．近年，他のスペクトル分析分野でも利用されていた主成分分析（PCA：principal component analysis）や多変量スペクトル解析（MCR：multivariate curve resolution）などの多変量解析がTOF-SIMSに応用[5),47)]されるようになり，それ以前は解釈ができなかった複雑な試料のスペクトルから有用な情報を引き出せるようになった．

【文　献（2.5.1）】

1) A. Benninghoven, F. G. Rüdunauer and H. W. Werner: *Secondary Ion Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons, NY (1987)
2) D. Briggs, M. P. Seah 著，志水隆一，二瓶好正訳：表面分析：SIMS—二次イオン質量分析法の基礎と応用，アグネ承風社（2004）
3) 工藤正博：“固体表面分析 I”（大西孝治，堀池靖浩，吉原一紘固編），pp 196-257，講談社サイエンティフィク（1997）
4) 加連明也，萬　尚樹：“分析化学実技シリーズ 応用分析編 1 表面分析” 日本分析化学会編，pp 133-169，共立出版（2011）
5) J. C. Vickerman and I. S. Gilmore (Eds.): *“Surface Analysis -The Principle Techniques”*, John Wiley & Sons (2009)
6) P. Sigmund: *“Inelastic ion-surface collisions”*, eds. by N. H. Tolk, J. C. Tully, W. Heiland and C. W. White, pp 121-152, Academic Press (1977)
7) J. C. Riviere: *Surface Analytical Techniques*, pp 470-527, Oxford University Press (1990)
8) Z. Sroubek: Phys. Rev. B 25, 6046-6048 (1983)
9) A. E. Morgan and H. W. Werner: Anal. Chem. 49, 927-931 (1977)
10) H. W. Werner: Surf. Interface Anal. 2, 55-74 (1980)
11) O. Restrepo, A. Prabhakaran, K. Hamaraoui, N. Wehbe, S. Yunus, P. Bertrand and A. Delcorte: Surf. Interface Anal.

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 242

42, 1030-1034 (2010)
12) R. M. A. Heeren, B. Kükrer-Kaletas, I. M. Taban, L. MacAleese and L. A. McDonnell: Appl. Surf. Sci. 255, 1289-1297 (2008)
13) J. J. D. Fitzgerald, P. Kunnath and A. V. Walker: Anal. Chem. 82, 4413-4419 (2010)
14) Y. Murayama, M. Komatsu, K. Kuge, H. Hashimoto: Appl. Surf. Sci. 252, 6774-6776 (2006)
15) G. Marletta, S. M. Catalano and S. Pignataro: Surf. Interface Anal. 16, 407 (1990)
16) I. S. Gilmore and M. P. Seah: Appl. Surf. Sci., 203-204, 600-604 (2003)
17) M. G. Dowsett, S. B. P. Patel and G. A. Cooke: SIMS XII, 85-88 (2000)
18) A. J. Murrell, E. J. Collart and M. A. Foad: J. Vac. Sci. Technol. B, 18(1), 462-467 (2000)
19) G. M. Pumphrey, B. T. Hanson, S. Chandra and E. L. Madsen, Environ. Microbiol. 11(1), 220-229 (2009)
20) N. Tanji, M. Okamoto, Y. Katayama, M. Hosokawa, N. Takahata and Y. Sano: Appl. Surf. Sci. 255, 1116 (2008)
21) J. S. Fletcher: Analyst 134, 2204-2215 (2009)
22) N. McLoughlin, D. Wacey, C. Kruber, M. R. Kilburn, I. H. Thorseth and R. B. Pedersen: Chemical Geology 289, 154-162 (2011)
23) D. Mao, A. Wucher, D. A. Brenes, C. Y. Lu, N. Winograd: Anal. Chem. 84, 3981-3989 (2012)
24) F. M. Green, I. S. Gilmore and M. P. Seah: J. Am. Soc. Mass Spectrom. 17, 514-523 (2006)
25) J. S. Park, H.-J. Kim: Appl. Surf. Sci. 25, 1604-1608 (2009)
26) Y.-T. R. Lau, J. M. Schultz, L.-T. Weng, K.-M. Ng and C.-M. Chan: Langmuir 25(14), 8263-8267 (2009)
27) K. Leufgen, M. Mutter, H. Vogel and W. Szymczak: J. Am. Chem. Soc. 125: 8911-8915 (2003)
28) R. Michel, D. G. Castner: Surf. Interface Anal. 38, 1386-1392 (2006)
29) P. Bertrand: Appl. Surf. Sci., 252, 6986-6991 (2006)
30) S. Aoyagi, A. Rouleau and W. Boireau: Appl. Surf. Sci. 255, 1071-1074 (2008)
31) A. Brunelle, D. Touboul and O. Laprevote: J. Mass Spectrom. 40: 985-999 (2005)
32) P. Sjövall, B. Johansson and J. Lausmaa: Appl. Surf. Sci. 252, 6966-6974 (2006)
33) I. Lanekoff, M. E. Kurczy, R. Hill, J. S. Fletcher, J. C. Vickerman, N. Winograd, P. Sjövall and A. G. Ewing: Anal. Chem. 82, 6652-6659 (2010)
34) M. Okamoto, T. Tanji, Y. Katayama and J. Okada: Appl. Surf. Sci. 252, 6805 (2006)
35) P. Malmberg, H. Nygren, K. Richter, Y. Chen, F. Dangardt, P. Friberg and Y. Magnusson: Microsc. Res. Tech. 70: 828-835 (2007)
36) H. Nygren and P. Malmberg: Proteomics 10, 1694-1698 (2010)
37) Y. Matsushita, A. Suzuki, T. Sekiguchi, K. Saito, T. Imai and K. Fukushima: Appl. Surf. Sci. 255, 1022-1024 (2008)
38) K. Saito, T. Mitsutani, T. Imai, Y. Matsushita, A. Yamamoto and K. Fukushima: Appl. Surf. Sci. 255, 1088-1091 (2008)
39) C. Zhou, Q. Li, V. L. Chiang, L. A. Lucia and D.P. Gris: Anal. Chem. 83, 7020-7026 (2011)
40) Y. Magnusson, P. Friberg, P. Sjövall, F. Dangardt, P. Malmberg and Y. Chen: Clin Physiol. Funct. Imaging 28, pp 202-209 (2008)
41) D. Belazi, S. Solé-Domènech, B. Johansson, M. Schalling and P. Sjövall: Histochem. Cell Biol. 132: 105-115 (2009)
42) S. Ninomiya, K. Ichiki, Y. Nakata, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 256, 493-496 (2007)
43) S. Ninomiya, K. Ichiki., H. Yamada., Y. Nakata., T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo: Rapid Commun. Mass Spectrom. 23, 1601-1606 (2009)
44) K. Mochiji, M. Hashinokuchi, K. Moritani and N. Toyoda: Rapid Commun. Mass Spectrom. 23, 648-652 (2009)
45) N. Kubota and S. Hayashi: Appl. Surf. Sci. 255, 1516-1518 (2008)
46) M. Koizumi and T. Sakamoto: Appl. Surf. Sci. 255(4), 901-904 (2008)
47) J. L. S. Lee, I. S. Gilmore, I. W. Fletcher and M. P. Seah: Surf. Interface Anal. 41, 653-665 (2009)

（青柳　里果，工藤　正博）

2.5.2　ラザフォード後方散乱法(RBS)

ラザフォード後方散乱法（RBS：Rutherford backscattering spectrometry）は，高速のイオンを試料に照射して，後方散乱したイオンのエネルギースペクトルを測定することにより，組成の深さ分布を求める分析法である[1]．通常のRBSでは，1～4 MeV程度のHeイオンを用いて，散乱されたイオンのエネルギースペクトルを半導体検出器で測定する．RBSは，①非破壊分析で，②10 nm程度の深さ分解能を持ち，③定量性に優れた組成分析が可能である．また，④測定に際して試料の前処理が不要で，⑤典型的な測定時間は10分間程度であり，⑥母相よりも重い元素に対しては10～100 ppm程度の感度を持っている．このような特徴を持っていることから，元素組成や不純物の分布などを大まかにとらえるために利用されることが多い．また，試料が単結晶の場合には結晶軸や結晶面に平行に入射したイオンが，原子列や原子面の間をすり抜けるチャネリング現象を利用して，不純物原子の格子間位置の決定や，転位や積層欠陥の種類や構造，密度などを分析することも可能である[2]．

図2.5.5に，2種類の元素からなる薄膜を分析した時のRBSスペクトルを模式的に示した．そ

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 243

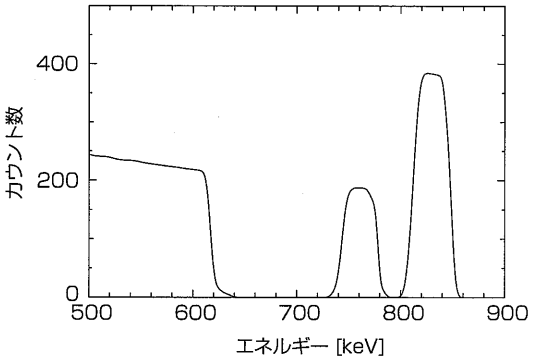


図 2.5.5　RBS スペクトルの例

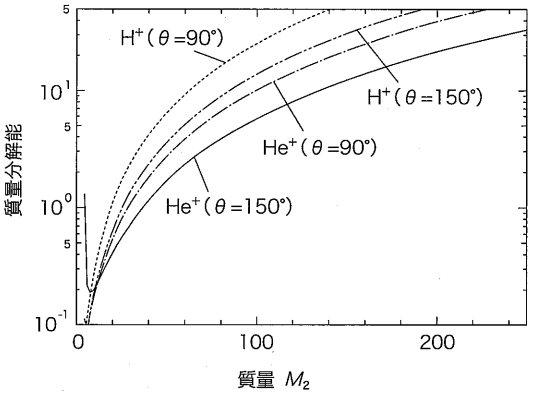


図 2.5.6　RBS の質量分解能

れぞれの元素に対応する二つのピークと，それらより軽い元素からなる基板の信号が低エネルギー側に見えている．このスペクトルを解析することにより，薄膜中の元素組成の深さ分布を求めることができる．その原理を以下で説明する．

(1)　RBS の原理

RBS は，K-因子(kinematic factor)，ラザフォード散乱断面積，阻止能，エネルギー損失ストラグリングの四つの概念にその基礎を置いている．以下ではそれらを順番に説明する．

(a) K-因子 (kinematic factor)

エネルギー E_0 を持った質量 M_1 のイオンが，試料中の質量 M_2 の原子によって散乱角 θ に弾性散乱されたとき，散乱後のイオンのエネルギー E は，

$$K=\frac{E}{E_0}=\left(\frac{M_1\cos\theta+\sqrt{M_2^2-M_1^2\sin^2\theta}}{M_1+M_2}\right)^2 \tag{2.5.2}$$

と表すことができ，試料原子の質量に依存することがわかる．この式から，散乱イオンのエネルギー E を測定することにより試料原子の質量を決定して元素を同定することができる．質量分解能は半導体検出器のエネルギー分解能を δE として次式で与えられる．

$$\delta M_2=\frac{\delta E}{E_0}\left(\frac{dK}{dM_2}\right)^{-1} \tag{2.5.3}$$

図 2.5.6 に，いくつかの入射イオンと散乱角に対して計算した質量分解能を示した．2 MeV の He イオンを用いた場合，M_2<40 u の軽元素では，1 u の質量差を分解することができる．一方，重元素に対する質量分解能はあまり良くない．

(b) ラザフォード散乱断面積

クーロン相互作用による弾性散乱の断面積は，ラザフォード断面積と呼ばれ，次式で与えられる．

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_R=\left(\frac{Z_1Z_2e^2}{2E}\right)^2\frac{\left(\sqrt{M_2^2-M_1^2\sin^2\theta}+M_2\cos\theta\right)^2}{M_2\sin^4\theta\sqrt{M_2^2-M_1^2\sin^2\theta}} \tag{2.5.4}$$

ここで，Z_1，Z_2 は入射イオンと試料原子の原子番号，e は素電荷である．この単純な式が RBS の定量性の基礎であり，優れた定量性を保証している．ラザフォード断面積は Z_2 の 2 乗に比例することから，重元素は感度良く分析できるが，軽元素に対しては，感度が劣ることがわかる．軽元素の分析には，試料から反跳されたイオンを分析する弾性反跳粒子検出法（ERDA）が有効である (2.5.5 項を参照)．また，プローブイオンとして重イオンを利用すると，(4)項で述べるように，質量分解能の向上とともに，断面積が Z_1 の 2 乗に比例することから感度の向上も期待できることがわかる．

入射イオンのエネルギーが低くなると，原子中の電子による遮蔽が無視できなくなる．このとき散乱断面積はラザフォード断面積よりも小さくなり，次式で近似的に与えられる[3]．

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)\Big/\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_R=1-\frac{0.049Z_1Z_2^{4/3}}{E_{CM}} \tag{2.5.5}$$

ここで，E_{CM} は keV で表した重心系での運動エネルギーである．例えば，1 MeV の He イオンと金原子の散乱断面積は，ラザフォード断面積より 4 % 程度小さくなる．数百 keV 程度のエネルギーのイオンを使用する高分解能 RBS や中エネ

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 244

ルギーイオン散乱法（MEIS）では特に注意が必要である．逆に入射イオンのエネルギーが高くなると，核力の効果が無視できなくなり，散乱断面積はエネルギーと散乱角に対して複雑な変化をする．

核力の効果が無視できなくなるエネルギーは，Heイオンの場合，次式で与えられる[4]．

$$E_{th}=(0.25\pm0.01)Z_2+(0.4\pm0.2)\ [\mathrm{MeV}] \tag{2.5.6}$$

クーロン障壁の低い軽元素の分析には，特に注意が必要である．逆に，核力の影響により散乱断面積が増加することを利用して，軽元素の高感度分析が行われている．

(c) 阻止能

イオンが試料中を単位距離進むときに失うエネルギーは阻止能と呼ばれており，多くの理論的，実験的研究が行われている．RBSにおける深さの情報は阻止能をもとに与えられる．多くの実験データをもとにした阻止能の半経験式がZieglerらによって与えられており[5]，SRIMと呼ばれるプログラムを用いて阻止能を計算することができる[6]．**図2.5.7**に，いくつかの入射イオンと試料物質の組合せに対して，SRIMにより計算した阻止能の入射エネルギー依存を示した．シリコン中のMeV程度のHeイオンでは，阻止能は0.2～0.3 keV/nm程度である．SRIMにより計算される阻止能の誤差は，RBSでよく使用される1～4 MeVのHeイオンに対しては，数%程度以下であると考えられている．また，第1原理の計算をもとに阻止能を計算するCASPと呼ばれるプログラムがSchiwietzらによって開発されている[7]．

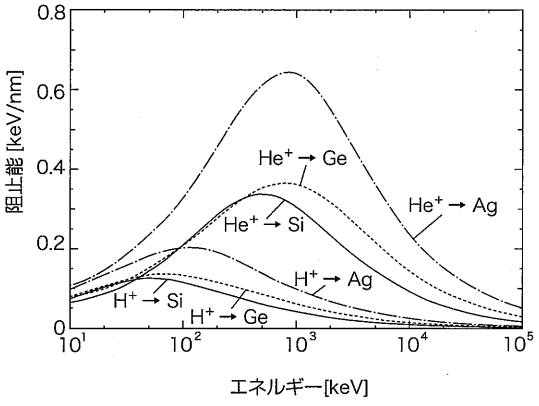


図2.5.7　水素イオンおよびヘリウムイオンに対する種々の物質中の阻止能

CASPを使うと非平衡状態にあるイオンの阻止能も評価することができるので，重イオンを使って表面近傍の分析を行うときに利用することができる．

試料中の深さtにある原子で散乱されたイオンのエネルギーは，次式で近似的に与えられる．

$$E(t)=K\left[E_0-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{in}\frac{t}{\cos\alpha}\right]-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{out}\frac{t}{\cos\beta} \tag{2.5.7}$$

ここで，$(dE/dx)_{in,out}$は，それぞれ入射および出射軌道上の阻止能である．阻止能は図2.5.7に示したように，イオンのエネルギーに依存しているため，散乱されたイオンのエネルギーを厳密に求めるには，阻止能をイオンの軌道に沿って積分する必要がある．しかしながら，試料中の深い位置を分析する場合を除いて，$(dE/dx)_{in,out}$としてそれぞれエネルギーがE_0とKE_0の阻止能を式(2.5.7)に代入すれば，十分正確に求めることができる．また，α，βはそれぞれ入射角と出射角である．深さがΔtだけ異なるときの散乱イオンエネルギーの違いは，

$$\begin{aligned}\Delta E&=-\left[\left(\frac{dE}{dx}\right)_{in}\frac{K}{\cos\alpha}+\left(\frac{dE}{dx}\right)_{out}\frac{1}{\cos\beta}\right]\Delta t\\&=-[S]\Delta t\end{aligned} \tag{2.5.8}$$

と表すことができる．ここで，$[S]$は阻止能因子あるいはエネルギー損失因子と呼ばれている．RBSの深さ分解能は，$\delta t=\delta E/[S]$で与えられる．ここで，δEはエネルギー分解能であり，検出器のエネルギー分解能，入射イオンのエネルギーの広がり，以下で説明するエネルギー損失ストラグリング等の効果を含む．この式から，阻止能因子が大きいほど，深さ分解能が良くなることがわかる．

典型的な例として，1 MeVのHeイオンでシリコンを分析する場合，$\alpha=0°$，$\beta=60°$のとき$[S]=0.93$ keV/nmである．エネルギー分解能として半導体検出器の典型的な分解能である15 keVを代入すると，深さ分解能として16 nmという値が得られる．

深さ分解能を向上する必要がある場合は，入射角か出射角を表面にすれすれにすることで可能になる．例えば，$\beta=85°$では，$[S]=4.4$ keV/nmとなり，深さ分解能は3.4 nmとなる．さらに表面すれすれにすれば，深さ分解能はさらに向上することになるが，実際には表面の平滑度や多重散

／マイクロビームアナリシス（オーム社）©／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 245

乱の影響が問題となり，深さ分解能としては2 nm程度が限界である．それ以上の深さ分解能が必要な場合は，半導体検出器に代えてエネルギー分解能の優れた磁場型や静電型あるいは飛行時間型のエネルギー分析器を使用することが行われている．

(d) エネルギー損失ストラグリング

イオンのエネルギー損失は統計現象であるため，一定の距離を進んだ場合でも，失うエネルギーは一定でなく平均値の周りに分布している．エネルギー分布は，進む距離がごく短い場合を除いて，その分布はガウス分布でよく近似できる．イオンの速度が試料中の電子の速度に比べて十分早く，高速近似が成り立つとき，分布の標準偏差はボーアにより次式で与えられている[8]．

$$\Omega_B^2 = 4\pi Z_1^2 Z_2 e^4 Nt \qquad (2.5.9)$$

ここで，N は試料の電子密度である．また，高速近似が成り立たない場合の理論式[9]やイオンの荷電変換の影響を取り入れた半経験式が文献に与えられている[10]．

上記と同じ1 MeV $He^+ \rightarrow$Siで，$\alpha=0°$，$\beta=60°$のとき，荷電変換の影響を取り入れたYangの半経験式を使うと，ストラグリングによるエネルギーの広がりは，100 nmの深さで散乱したイオンでは8.9 keVとなる．ストラグリングによる広がりは距離の平方根に比例するので，300 nmで半導体検出器の典型的なエネルギー分解能（～15 keV）と同程度になり，これより深いと深さ分解能は主にストラグリングで決定されることになる．

(2)　組成解析および元素の深さ分布測定

Q 個のイオンが厚さ t の試料に入射角 α で入射した時，立体角が Ω のイオン検出器で検出される散乱イオンの数は次式で与えられる．

$$Y = Nt\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)\frac{\Omega Q}{\cos\alpha} \qquad (2.5.10)$$

ここで N は試料中の原子密度である．試料中のある二つの元素の平均の密度比は，

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{Y_i\,(d\sigma/d\Omega)_j}{Y_j\,(d\sigma/d\Omega)_i} \approx \frac{Y_i}{Y_j}\left(\frac{Z_j}{Z_i}\right)^2 \qquad (2.5.11)$$

で与えられる．また，元素 i の試料中の面密度 n_i の絶対値を求めたい場合には，面密度が n_{ref} の元素を注入した標準試料との比較により求めることができる．

$$n_i = \frac{Y_i\,(d\sigma/d\Omega)_{ref}}{Y_{ref}\,(d\sigma/d\Omega)_i} n_{ref} \approx \frac{Y_i}{Y_{ref}}\left(\frac{Z_{ref}}{Z_i}\right)^2 n_{ref} \qquad (2.5.12)$$

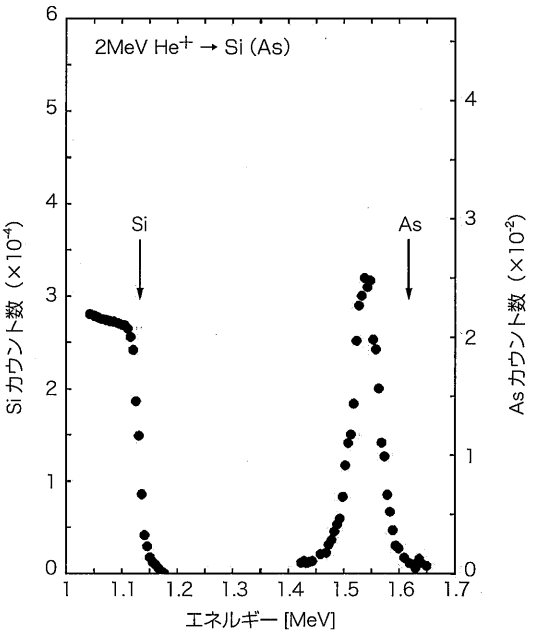


図 2.5.8　ヒ素をイオン注入したシリコンのRBSスペクトル

あるいは，基板の信号強度を参照信号として，次式によって求めることも可能である．

$$n_i = \frac{Y_i}{y_S}\frac{1}{[S]_S}N_S\frac{(d\sigma/d\Omega)_S}{(d\sigma/d\Omega)_i} \approx \frac{Y_i}{y_S}\frac{1}{[S]_S}N_S\left(\frac{Z_S}{Z_i}\right)^2 \qquad (2.5.13)$$

ここで添え字 S の付いた物理量は基板に関するものであり，y_S は，エネルギースペクトルの基板信号の単位エネルギーあたりの収量である．

もし試料の組成が深さで変化しているときには，組成の深さ分布を求めることができる．ある深さ t における元素 i の存在割合は，エネルギースペクトルのその深さに対応する各元素の単位エネルギーあたりの収量を y_i とすれば，

$$F_i = \frac{y_i[S]_i/(d\sigma/d\Omega)_i}{\sum_j y_j[S]_j/(d\sigma/d\Omega)_j} \approx \frac{y_i[S]_i/Z_i^2}{\sum_j y_j[S]_j/Z_j^2} \qquad (2.5.14)$$

で与えられる．

(3)　RBSの解析例

図2.5.8に，ヒ素をイオン注入したシリコンのRBSスペクトルを示した．ヒ素の信号が1.5 MeV付近に見えている．ヒ素の信号のカウント数は3350であり，基板のシリコンの信号は，1チャネルの幅が5 keVであることを考慮すると，28000 counts/5 keV＝5600 counts/keVである．また，阻止能因子は$[S]_S$=0.443 keV/nmと計算できる．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 246

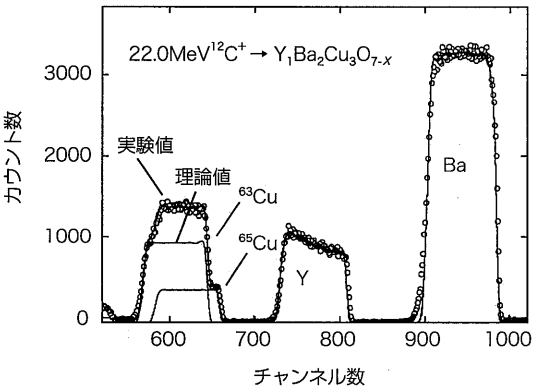


図 2.5.9　炭素イオンを用いたRBS測定の例
（資料：文献11）より）

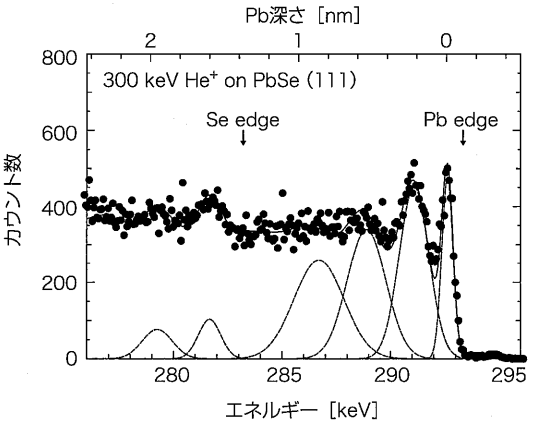


図 2.5.10　高分解能RBSの測定例

式(2.5.13)にこれらの値を代入すると，ヒ素の面密度は，

$$n_{As} \approx \frac{3350}{5600}\frac{1}{0.443}49.94\left(\frac{14}{33}\right)^2 = 12\ [\mathrm{nm}^{-2}]$$

と求めることができる．

また，ヒ素の信号のピーク値は250 counts/5 keV＝50 counts/keVであり，式(2.5.14)を使って対応する組成を求めると，

$$F_{As} \approx \frac{50\times 0.46/33^2}{50\times 0.46/33^2 + 5600\times 0.443/14^2} = 0.0017$$

となる．この結果から，母相より重い元素については，簡単に100 ppm程度の感度が得られることがわかる．

(4)　重イオンRBSの例

先に述べたように，Heイオンを使った通常のRBSでは，重い元素に関して元素の識別が困難になる．このような場合には，プローブとして重イオンを使用すると元素の識別に有効である．図2.5.9に，22 MeVの炭素イオンを使って高温超電導体の分析をした例を示した[11]．銅の二つの同位体が明瞭に区別できていることがわかる．重イオンを用いると，阻止能もイオンの電荷の2乗にほぼ比例することから，深さ分解能の向上も期待できる．しかしながら，イオン照射による放射線損傷が無視できなくなる場合もあり，注意が必要となる．

(5)　高分解能RBSの例

入射角や出射角を表面すれすれとすることにより，深さ分解能を2 nm程度まで向上できることを説明したが，さらに分解能を向上するためには半導体検出器に代わりエネルギー分解能の良い分析器が必要になる．図2.5.10に磁場型のエネルギー分析器を用いた高分解能RBSの分析例を示した．図はPbSe(111)単結晶試料を300 keVのHeイオンで分析した例である．鉛の信号が293 keV付近から始まり，282 keV付近からはセレンの信号が重なっている．スペクトルにはいくつかのピークが見えている．上辺に阻止能因子から計算した鉛に対する深さを示してある．ピークの間隔はほぼ等しく原子面の間隔である0.3 nmに対応していることがわかる．このことは，観測されたピークが表面付近の原子面1枚ごとの信号に対応していることを示している．最表面の鉛のピーク幅は0.1 nmに相当し，表面付近では0.1 nmの深さ分解能を持っていることがわかる．深くなると，ピークの幅は広くなり深さ分解能が劣化しているが，これは先に述べたようにエネルギー損失ストラグリングによる効果である．

【文　献（2.5.2）】

1) L. C. Feldman and J. W. Mayer: *"Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis"*, North-Holland, Amsterdam (1986)
2) L. C. Feldman and J. W. Mayer and T. Picraux: *"Materials Analysis by Ion Channeling"*, Academic Press, New York (1982)
3) J. L'Ecuyer, J. A. Davies, N. Matsunami: Nucl. Instrum. Methods 160, 337 (1979)
4) J. A. Leavitt, L. C. McIntyre, Jr.: *"Backscattering Spectroscopy"* in Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis, eds. J. R. Tesmer, M. Nastasi, Materials Research Society, Pittsburg, 37 (1995)
5) J. F. Ziegler, P. J. Biersack and U. Littmark: *"The stopping and Ranges of Ions in Solids"*, Pergamon Press, New York (1985)
6) SRIMのプログラムは，http：//www.srim.org/に公開され

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 247

ている．
7) CASPのプログラムは，http：//www.helmholtz-berlin.de/people/gregor-schiwietz/casp_en.html に公開されている．
8) N. Bohr, Kgl. Danske Videnskab. Selskab: Matt-Fys. Medd. 18(8)(1948)
9) J. Lindhard and M. Scharff, Kgl. Danske Videnskab. Selskab: Matt-Fys. Medd. 27(15)(1953)
10) Q. Yang, D. J. O'Connor and Z. Wang: Nucle. Instrum. Methods Phys. Res. B 61, 149（1991）
11) E. Rauhara, J. Saarilahti, N. Nath: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 61, 83（1991）

（木村　健二）

2.5.3　中エネルギーイオン散乱（MEIS）

中エネルギーイオン散乱（medium energy ion scattering：100～200 keV）分析のねらいは，表面近傍数nmの領域の元素組成および原子配列を，それぞれ0.1～0.2 nm，0.001～0.005 nmの優れた深さ分解能で決定することにある．一般のイオン散乱分析のエネルギー領域（1 keV～数MeV）では，入射イオンのde Broglie波長が，衝突における最近接距離より1桁以上小さいため，入射イオンは古典的粒子と近似できる．このため，前方原子の背後にある原子がシャドーイングされたり，大角散乱後，行く手を阻まれる現象（ブロッキング）が起こり，この効果を利用することで，規則的に配列した原子の情報を引き出すことが可能になる．シャドーイング効果は，低速イオン散乱では極めて大きく，背後の原子はすっぽり隠れて見えないが，高速ではシャドーイング効果は弱く，結晶軸に沿って数個の原子が見えてしまう．したがって，中エネルギー・イオン散乱は，隣接原子の相対位置の決定や格子振動の情報を得るのに最も適している．

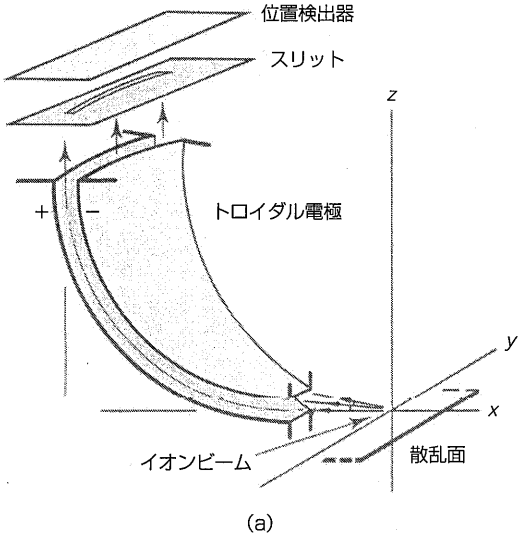
(1)　検出システム

入射イオンは，通常，～100 keV H^+，100～200 keV He^+が使用される．検出システムとしては，電場型と磁場型の二つのタイプがある．いずれも90°セクタで2重収束性をもち，エネルギー分解能は$\Delta E/E \cong 1.5\times10^{-3}$（半値幅）である（図2.5.11参照）．前者の検出器の対向する電極はトロイダル曲面をもち，中心半径は100ないし150 mm，受入れ角度は25°と幅広く設計されている[1]．エネルギー分析されたイオンは，マイクロチャンネル・プレートに入射後，増幅され電子雲の塊となって二次元位置検出器に入る．トロイダル分析器は，散乱槽内のターン・テーブル上に固定され，試料をゴニオメータに取り付けることで，望みの結晶軸からの入・出射が可能となる．磁場型分析器では，磁石は散乱槽の外付けで，一次元位置検出器でエネルギー・スペクトルを得るように設計されている（図2.5.11参照）[2]．磁場型分析器による高分解能RBSに関しては，RBSの章で述べられている．

(2)　測定・解析法

(a) 元素同定（質量分解）

イオン散乱分析の一般的特徴の一つは，標的原子（原子番号：Z_2）の質量（M_2）を決定できることである．入射イオン（原子番号：Z_1，質量：M_1）は1回の大角散乱を経て固体表面より出射する



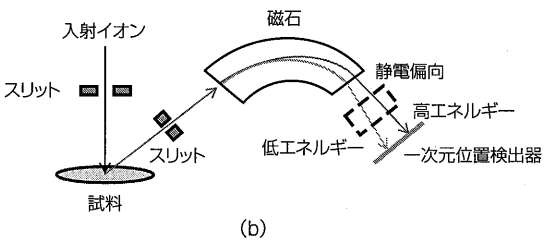


図2.5.11　(a) 90度セクタ・トロイダル静電型分析器．(b) 90度セクタ・磁場型分析器

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 248

が，この散乱を2体の弾性散乱と近似できるので，運動量とエネルギーの保存則より，衝突後の散乱イオンと反跳原子のエネルギーは以下で求まる．

$$E_1 = K(R,\theta)E_0 \equiv \left\{\frac{\sqrt{1-R^2\sin^2\theta} \pm R\cos\theta}{1+R}\right\}^2 E_0 \tag{2.5.15}$$

$$E_2 = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}\cos^2\phi E_0 = \frac{4R}{(1+R)^2}\cos^2\phi E_0 \tag{2.5.16}$$

ここで，$R \equiv M_1/M_2$，E_0は入射イオンのエネルギー，$\theta = 180^\circ - (\theta_1+\theta_2)$（散乱角），$\phi$は反跳角，$\theta_1$および$\theta_2$は表面法線方向から測った入射角，出射角である．式(2.5.15)の±の符号は，$M_1 \leq M_2$のときは＋のみ，$M_1 > M_2$の場合は±をとる（入射軌道が異なる）．M_1，E_0は既知ゆえ，ある角度に検出器をセットし，E_1ないしE_2を測定すればRすなわちM_2が判明する．質量分解能は式(2.5.15)より見積もることができる．例えば，入射イオンがHe^+の場合，エネルギー分解能（標準偏差）が$\Delta E/E = 1\times10^{-3}$であれば，最表面にある標的原子をAg（$M_2$：106.9051，108.9048）とすると，質量分解能$\Delta M_2 = (\Delta E/E)/(dK/dM_2) \cong 1.5$となり，二つのアイソトープを十分に分離検出できる．散乱イオンを検出する場合は，通常$\theta \geq 60^\circ$（$E_1 \gg E_2$），反跳粒子を検出する場合は，$10^\circ \leq \phi \leq 30^\circ$（$E_2$：大）に検出器をセットする．

(b) 散乱収量と含有原子の絶対量

原子(種)jからの散乱収量Y_jは次式で表される．

$$Y_j = Q(d\sigma/d\Omega)\Delta\Omega N_j x \varepsilon \eta_+ P_{CL}^j/\cos\theta_1 \tag{2.5.17}$$

ここで，Q，$\Delta\Omega$，N_jx，ε，η_+はそれぞれ入射したイオンの数，検出器の張る立体角，求めたい標的原子数[atoms/cm^2]，検出効率，検出するイオン種（He^+，H^+など）の割合である．Qの値は，入射イオンビーム電流の積算量を測れば求まる．このとき，試料に＋50 V程度の電圧を印加して2次電子放出を抑えることが重要である．また，イオン照射による損傷・スパッタリング効果を抑えるため，ビーム電流積算量が～1 μC/mm^{2}ごとにビーム照射位置を変える必要がある．εは検出効率で，マイクロチャンネルプレートを使用した場合，約50% である[3]．P_{CL}^jは衝突確率を表し，シャドーイングを受けない最表面の原子に対する衝突確率を1として規格化する．アモルファスや多結晶，単結晶試料に対してもランダム入射・出射（低Miller指数から十分外れた条件）であれば$P_{CL}^j = 1$としてよい．$d\sigma/d\Omega$は散乱微分断面積で，イオン-原子2体間の相互作用ポテンシャル$V(r)$が与えられれば計算できる．RBSにおいては，Rutherfordの散乱断面積を用いるが，中エネルギー領域では，原子核の電荷を内殻電子が遮蔽し実効電荷を弱めるので，遮蔽を考慮したMolièreやZiegler-Biersack-Littmarkポテンシャルを使用しなければならない（低速イオン散乱の項参照）．

遮蔽クーロン場を使い数値計算によって散乱微分断面積は求まるが，Lee-Hart[4]が提案した次の簡単な式を使うと便利である（$\theta \geq 60^\circ$）．

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I}{I+V_{IJ}/E_C}\cdot\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_R$$

$$V_{IJ} = 48.73 Z_1 Z_2 \left(Z_1^{2/3}+Z_2^{2/3}\right)^{1/2}\text{[eV]}$$

$$E_C = \frac{M_2}{M_1+M_2}\cdot E_0 \tag{2.5.18}$$

$(d\sigma/d\Omega)_R$は遮蔽なしの実験室系でのRutherford散乱微分断面積を表す．散乱収量より目的の含有原子の絶対量を決める場合，εとη_+の値が必要となる．η_+の値は，表面物質・出射エネルギーに依存する．最表面の物質が例えばSiの場合，グラファイト上にSiを1～2 nm蒸着し，MEISスペクトルを測定後，RBSによってSi膜の絶対量を決めれば，$\Delta\Omega\cdot\varepsilon\cdot\eta_+$の値が分かる．

(c) 元素組成の深さ分布

イオンが媒質を通過する際，媒質電子との相互作用によって徐々にエネルギーを失う．単位通過長あたり失う平均エネルギーを阻止能と呼び，通常eV/(10^{15} atoms/cm^2)の単位で表す．イオン散乱分析では，媒質の電子・原子との相互作用を断面積cm^{2}によって定量的に評価するので，原子の量・深さ・膜厚はすべてatoms/cm^{2}の単位になる．原子数密度（atoms/cm^3）が既知であれば，膜厚はnmの単位に読みかえられる．例えば，Siの場合，原子数密度$N = 5.0\times10^{22}$ atoms/cm^{3}ゆえ，厚さ1×10^{15} atoms/cm^{2}は0.2 nmに該当する．通常，阻止能はSRIMコード（WEBで公開）によって与えられる半経験的な値が利用されているが，中エネルギー領域におけるその正確さは不明である．深さスケールを正確に決めたい場合は，あらかじめその媒質の阻止能を決めておく必要がある．その媒質をSiやグラファイトなどの上に2～3 nm蒸着し，MEIS測定を行った後，1.5～2 MeV He^+ビームでRBS測定し，その膜厚の絶対

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 249

量を決めれば，測定されたMEISスペクトルの幅より阻止能が求まる．

深さ分解能は検出器のエネルギー分解能に依存するが，イオンビームの通過長が長くなるにつれ，エネルギー・ストラグリング（エネルギー損失の揺らぎ）によって，エネルギーの分布幅が広がってくるため深さ分解能は悪くなる．出射角を大きくとれば，出射の通過長が長くなりエネルギー損失量が増大するので深さ分解能はよくなるが，このストラグリングとの競合になる．イオンが深さ Nx で散乱された場合の深さ分解能は，次式で与えられる．

$$\delta(Nx)=\frac{\delta E(Nx)}{\dfrac{(dE/dx)_{E=E_0}\cdot K}{\cos\theta_1}+\dfrac{(dE/dx)_{E=KE_0}}{\cos\theta_2}},$$

$$\delta E(Nx)=\sqrt{(\delta E_0)^2+\left\{\frac{K^2\Omega_{LS}^2(E_0)}{\cos\theta_1}+\frac{\Omega_{LS}^2(KE_0)}{\cos\theta_2}\right\}Nx} \qquad (2.5.19)$$

ここで，(dE/dx)は阻止能，δE_0は検出システムのエネルギー分解能，$\Omega_{LS}(E)$はLindhard-Scharff[5]の式で与えられるネルギー・ストラグリング（標準偏差）である（$K(R,\theta)\equiv K$とした）．

$$\Omega_{LS}^2(E)=0.5\times\{1.36\chi^{0.5}-0.016\chi^{1.5}\}\times(4\pi Z_1^2e^4Z_2),\quad(\chi\equiv(v/v_B)^2/Z_2\le 3)$$

$$v_B=2.188\times10^8[\mathrm{cm/s}],\quad e^2=14.40\times10^{-8}[\mathrm{eV\cdot cm}] \qquad (2.5.20)$$

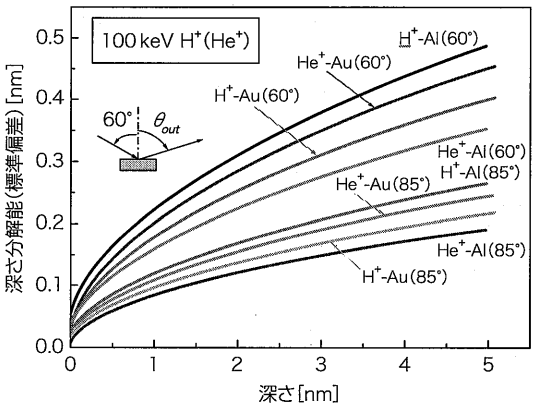
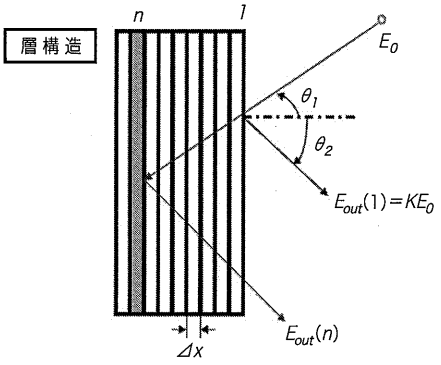


図2.5.12　100 keV H^+, He^+を^{13}Al及び^{79}Auに対し，入射角60°，出射角60と85°の条件で測定したときの深さ分解能（標準偏差）

入射イオンを100 keV H^+，He^+とし，固体媒質をAl，Auとした場合の深さ分解能（標準偏差）を深さの関数として図2.5.12に示す．ここで，入射角は60°，検出器のエネルギー分解能を$\delta E/E=1\times10^{-3}/2.3548$（標準偏差）とした．図2.5.12から分かるように，表面から～2 nm以下の浅い領域においては，1原子層を分解することができる．

薄膜の組成分布や不純物原子の分布などを，MEISスペクトルより決定するには，試料の構造をいくつかのパラメータ（組成比，分布形状など）



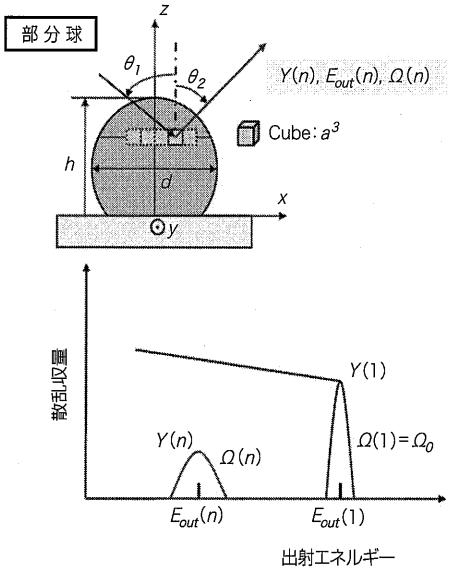


図2.5.13　層構造をもつ試料と部分球（直径：d，高さ：h）からのイオン散乱スペクトルの構成．層構造の場合，厚さΔx[atoms/cm^2]の薄層に，部分球では1辺aの微小立方体に仮想的に分割し，各薄層・微小立方体からの散乱スペクトルを重ね合わせる

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 250

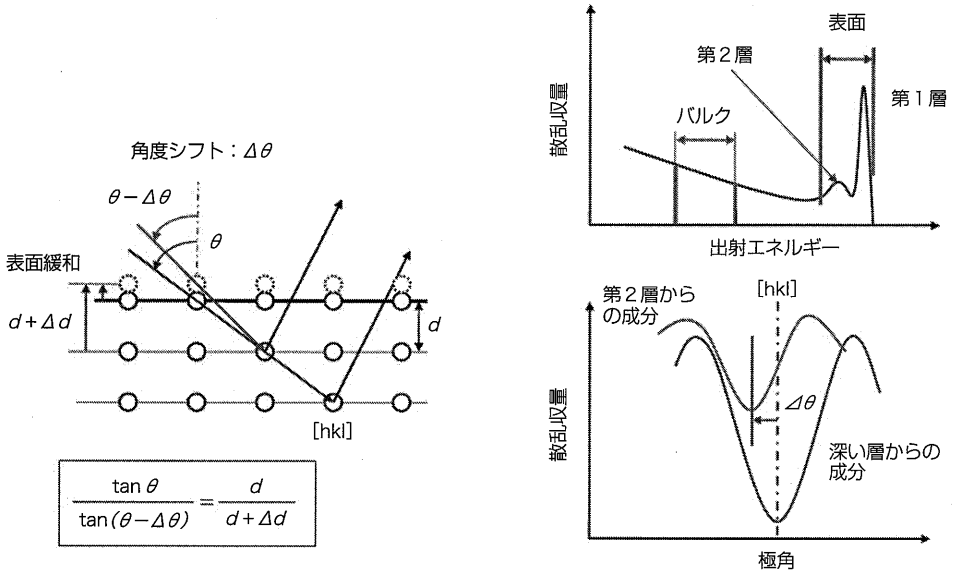


図 2.5.14　表面緩和の模式図．最表面と第2層からの散乱成分と深い層（バルク）からの散乱成分の角度スキャンスペクトル．各成分の極小値を与える角度の差から3角法で，第2層原子面に対する最表面原子の垂直変位量が分かる

で表しておき，測定スペクトルにベスト・フィットすることで決定するのがよい．二次元の層構造と三次元クラスタに対するスペクトル構成法の概略を以下に述べる（図 2.5.13 参照）．薄膜の場合は仮想的に薄い層に分割する（厚さ Δx[atoms/cm^2]）．第 n 層（原子種：j）からの散乱成分に対し，表面からの出射エネルギーを $E^j_{out}(n)$，エネルギー広がり $\Omega_j(n)$，散乱収量 $Y_j(n)$ を与えれば，これら 1〜n 層までの散乱成分を各原子種に対して重ね合わせることで MEIS スペクトルが得られる．

$$E_{in}(1) = E_0,$$

$$E_{in}(n) = E_{in}(n-1) - \frac{\Delta x}{\cos\theta_1}(dE/dx)_{E_{in}(n-1)}$$

$$E^j_{out}(1) = K_j E_0,$$

$$E^j_{out}(n) = K_j E_{in}(n) - \frac{\Delta x}{\cos\theta_2}\sum_{i=1}^{n-1}(dE/dx)_{E^j_i(n)}$$

$$E^j_{i+1}(n) = E^j_i(n) - \frac{\Delta x}{\cos\theta_2}(dE/dx)_{E^j_i(n)}$$

$$E^j_1(n) = K_j E_{in}(n)$$

$$\Omega^2_j(n) = \Omega^2_0$$

$$+\sum_{i=1}^{n-1}\left\{\frac{K^2\Omega^2_{LS}(E_{in}(i))}{\cos\theta_1} + \frac{\Omega^2_{LS}(E^j_i(n))}{\cos\theta_2}\right\}\Delta x \qquad (2.5.21)$$

散乱収量は式(2.5.17)より求まるが，これに組成比 c_j をかけておく．スペクトル形状として正規分布を仮定すれば，第 n 薄層（原子種：j）からの散乱スペクトルは次式で表される．

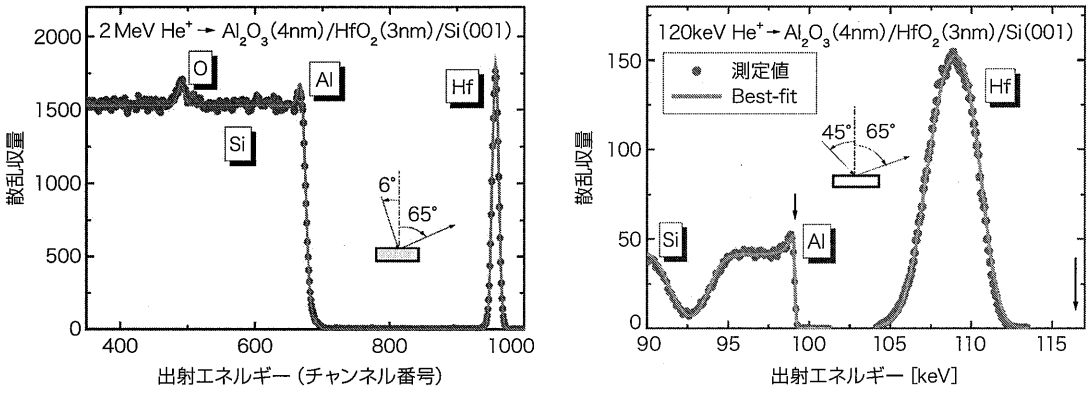
$$Y^j_s(E) = \frac{Y_j(n)}{\sqrt{2\pi}\Omega_j(n)}\exp\left[-\frac{\{E - E^j_{out}(n)\}^2}{2\Omega^2_j(n)}\right] \qquad (2.5.22)$$

三次元クラスタの場合は，1辺 a の微小な立方体で仮想的に分割し，第 n 番目の微小立方体中の原子種 j によって散乱された成分を，層構造の場合と同様に計算すればよい．単結晶の第1〜2層からの散乱成分や1〜3 nm 程度のナノ粒子からの散乱スペクトルを構成する場合，非対称な EMG（exponentially modified gaussian）関数形を使う必要がある[6]．

これは，大角散乱における内殻電子の励起によって，スペクトルが低エネルギー側にテイルを引き非対称になるためである．単結晶の場合，3原子層以下ではストラグリング効果によってほぼ対称な正規分布となる．

MEIS は，表面数原子層の原子配列を正確に決めるのにしばしば利用される．図 2.5.14 に示すように，単純な三角法で原子配列や界面での歪みの情報は得られる．より複雑な表面原子配列を調べるには，乱数を使った散乱軌道のシミュレーションを行い，各層の原子との衝突確率 $P^j_{CL}(n)$ を計算する．このとき，格子振動の効果を考慮しなければならない[7]．最表面原子の表面垂直方向

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 251



(a) RBSスペクトル　　(b) MEISスペクトル

図 2.5.15　Al_2O_3(～4 nm)/HfO_2(～3 nm)/Si(001)試料に対する (a) RBS (2.0 MeV He^+入射)，および (b) MEIS (120 keV He^+入射) スペクトル．●は測定スペクトルで実線は Al_2O_3 の膜厚を 4.0 nm，HfO_2 膜厚を 2.5 nm と仮定してベストフィットしたもの

の平均振動振幅は，バネ定数が単純に 1/2 になったとして，振幅を内部原子の振動振幅の $\sqrt{2}$ 倍と近似する．

今，ある単原子結晶のある結晶軸に沿って，原子（質量 M）が間隔 $\vec{d}$ で並んでいるとし，格子点 $\vec{l}$ の原子の変位ベクトルを $\vec{u}(\vec{l})$ とすれば，格子点 $\vec{l}+n\vec{d}$ の原子との振動相関は次式で与えられる（Debye 近似）．

$$\langle \vec{u}(\vec{l})\cdot\vec{u}(\vec{l}+n\vec{d})\rangle = \frac{3\Omega\hbar}{4\pi^2 M}\int_0^{q_D}\frac{q}{v}\left\{\frac{1}{\exp(\hbar qv/k_BT)-1}+\frac{1}{2}\right\}\times\frac{2\sin(nqd)}{nqd}dq,\quad \frac{4\pi}{3}q_D^3=\frac{(2\pi)^3}{\Omega}$$
$$v=(4\pi/3N)^{1/3}\cdot(k_B\Theta_D/2\pi\hbar) \qquad (2.5.23)$$

ここで，$\hbar$, k_B, Θ_D, Ω はそれぞれプランク定数，ボルツマン定数，デバイ温度，基本実格子の体積である．v は音速で，$v=(4\pi/3N)^{1/3}(k_B\Theta_D/2\pi\hbar)$ で与えられる．Θ_D は原子鎖のバネ定数の 1/2 乗に対応する量である．三次元平均振動振幅の自乗 $\langle \vec{u}(\vec{l})\cdot\vec{u}(\vec{l})\rangle=\sigma_x^2+\sigma_y^2+\sigma_z^2$ は，上式で $n=0$ とすれば求まる（$\sin(nqd)/nqd\to1$）．

以上，MEIS スペクトルの構成法の概略を述べた．構造を仮定して得られたシミュレーション・スペクトルが測定スペクトルのベスト・フィットになっているか否かは，次の重み付き R-ファクタを計算して評価する．

$$R\equiv\frac{\sum_i\{|Y_j^{EXP}(E_i)-Y_j^{SIM}(E_i)|\cdot(Y_j^{EXP}(E_i)/Y_j^{Max})\}}{\sum_i Y_j^{(EXP)}(E_i)} \qquad (2.5.24)$$

和は，適当に関心領域を設定して決める．Y_j^{EXP}, Y_j^{SIM}, Y_j^{Max} は，それぞれ実験値，シミュレーション値，関心領域での最大値である．

(3)　分析例

図 2.5.15 に，Al_2O_3/HfO_2/Si(001)試料に対する RBS(2 MeV He^+) と MEIS(120 keV He^+) のスペクトルを示した．Al，Hf からの散乱成分の幅を見れば，MEIS の深さ分解能の良さが一目瞭然である．図中縦の矢印は，最表面にある Al，Hf 原子からの散乱成分のエネルギー位置を示している．

エネルギー分解能が $\Delta E/E\cong1\times10^{-3}$（標準偏差）であれば，平均粒径 1～3 nm のナノ粒子のサイズ・形状分析が可能である．図 2.5.16 は，Au の量を 1 ML（1.39×10^{15} atoms/cm^2）と固定し，部分球（直径：d，高さ：h）を徐々に平らに押しつぶしてゆき最終的に二次元膜にしたときの MEIS スペクトルの変化を示している．最初ブロードなスペクトルが徐々にシャープな立上りとなり，スペクトル幅は狭くなって平均エネルギー位置は徐々に高エネルギー側にシフトする．このようにして，三次元粒子か二次元膜かは容易に判別できる．金属ナノ粒子を酸化物などの基板に形成した場合，直径 d，高さ h の部分球で近似でき

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 252

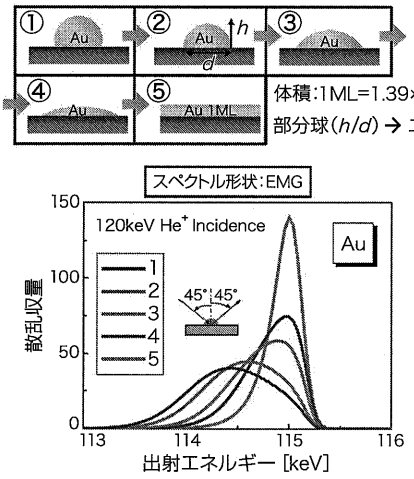


図2.5.16　Auの量を1MLと固定し，部分球から次第にフラットな層構造に変化させていったときのMEISスペクトルの変化（120 keV He^+入射）

る．出射角を～45°と斜出射（70～80°）の二つの条件で測定すると，揺らぎも含めてサイズを決定することができる．コアー・セルも含め，ナノ粒子の解析例については文献を参照していただきたい[8),9)]．

このほか，アイソトープ$^{18}O_2$を使ったSi表面などの初期酸化過程や[10)]，ヘテロ界面の歪み[11)]などの解析に幅広く利用されている．

【文　献（2.5.3）】

1) R. M. Tromp, M. Copel, M. C. Reuter, M. Horn von Hoegen, J. Speidell and R. Koudijs: Rev. Sci. Instrum. 62, 2679 (1991)
2) K. Kimura, K. Nakajima, M. Mannami: Nucl. Instrum. Methods B 136-138, 1196 (1998)
3) K. Tobita, H. Takeuchi, H. Kimura, Y. Kusama and M. Nemoto: Jpn. J. Appl. Phys. 26, 509 (1987)
4) S. R. Lee and R. R. Hart: Nucl. Instrum. Methods B 463-467, 463 (1993)
5) J. Lindhard and M. Scharff: K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 27(15), 1 (1953)
6) P. L. Grande, A. Hentz, R.P. Pezzi, I. J. R. Baumvol and G. Schiwietz: Nucl. Instrum. Methods B 256, 92 (2007)
7) J. F. van der Veen: Surf. Sci. Rep. 5, 199 (1985)
8) H. Matsumoto, K. Mitsuhara, A. Visikovskiy, T. Akita, N. Toshima and Y. Kido: Nucl. Instrum. Methods B 268, 2281 (2010)
9) A. Iwamoto, T. Okazawa, T. Akita, I. Vickridge and Y. Kido: Nucl. Instrum. Methods B 266, 965 (2008)
10) E. P. Gusev, H. C. Lu, T. Gustafsson and E. Garfunkel: Phys. Rev. B 52, 1759 (1995)
11) Y. P. Kim, S. K. Choi, H. K. Kim and D. W. Moon: Appl. Phys. Lett. 71, 3504 (1997)

（城戸　義明）

2.5.4　低速イオン・原子散乱法

(1)　低速イオン散乱分光法

低速イオン散乱は，入射エネルギーが2～3 keV程度である点に特徴がある．例えば，3 keV-$^4He^+$荷電粒子の場合，その速度は3.8×10^5m/secとなる．一方，RBS分析法で用いられる典型的な荷電粒子2 MeV-$^4He^+$の速度は1.0×10^7m/secである．すなわち，低速イオン散乱の入射荷電粒子速度は，RBS分析法で用いられる入射荷電粒子速度より2桁小さいことになる．これが，低速と呼ばれる理由である．では，低速イオン散乱分光法の特徴は何なのかを説明する．

図2.5.17に，3 keV-$^4He^+$が^{28}Si原子に衝突した際に形成される散乱軌道（黒色の線部分）を示す．図2.5.17において，入射荷電粒子3 keV-$^4He^+$の散乱軌道が及ばない部分（白色部分）が存在することもわかる．この白色部分は，入射荷電粒子が入り込めない領域（包絡面）であり，シャドーコーン（shadow cone）と呼ばれる．この計算は，後述するZBLポテンシャルを用いて得られた入射$^4He^+$が^{28}Siにより散乱された軌道計算の結果である．図中のLは標的原子^{28}Siからの距離，Rはシャドーコーンの半径を示す．図2.5.17は，シャドーコーンの断面を示す平面図となっているが，実際のシャドーコーンはこの断面を回転させた立体形状（コーン型形状）となっている．シャドーコーン直径はÅオーダーで，固体内原子の最隣接原子間距離と同程度である．シャドーコーンの縁では粒子束密度が増加している．また入射イオンが衝突する原子の後方に入り込めない現象をシャドーイングと呼ぶ．

一般に，イオン散乱におけるイオンと標的原子との間の相互作用は原子核間のクーロンポテン

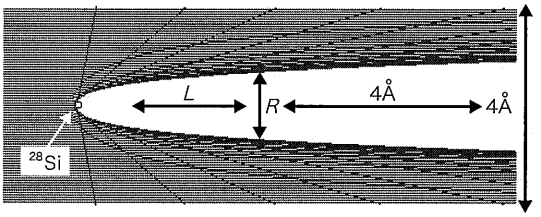


図2.5.17　入射荷電粒子3 keV-$^4He^+$が^{28}Si原子に衝突した際に形成されるシャドーコーン

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 253

シャルによって記述される．しかし，1～3 keV程度に加速された低速イオンと標的原子との衝突では，入射イオンは標的原子核に十分接近ができず，核電荷は電子により遮蔽される．このため散乱ポテンシャルには遮蔽されたクーロンポテンシャルを用いる必要がある．原子番号がZ_0の入射粒子とZ_1の標的原子の2体間に働く距離rでの遮蔽クーロンポテンシャルは式(2.5.25)で示される．この式で$\Phi(x)$は遮蔽関数，aは遮蔽距離，eは素電荷である．このエネルギー領域では，Thomas-Fermi-Molière（TFM）ポテンシャル（式(2.5.26)～(2.5.28)）やZiegler-Biersack-Littmark(ZBL)ポテンシャル（(2.5.29),(2.5.30)）がよく利用される[1]．遮蔽距離は，$a=a_F$，$a=a_{ZBL}$として用いる．a_0はボーア半径（0.529 Å）である．式(2.5.27)で示したFirsovの遮蔽距離は，実際には70～80%の値を利用するのが実験結果とよく合うことが知られている[1]．

$$V(r)=\frac{Z_0Z_1e^2}{r}\Phi\left(\frac{r}{a}\right) \tag{2.5.25}$$

$$\Phi(x)=0.35e^{-0.3x}+0.55e^{-1.2x}+0.10e^{-6.0x} \tag{2.5.26}$$

$$a_F=C\,(0.8854)\left(Z_0^{1/2}+Z_1^{1/2}\right)^{-2/3}a_0 \tag{2.5.27}$$

$$C=0.54+0.045\left(Z_0^{1/2}+Z_0^{1/2}\right)\quad(C\leq 1) \tag{2.5.28}$$

$$\Phi(x)=0.02817e^{-0.2016x}+0.2802e^{-0.4029x}+0.5099e^{-0.9423x}+0.1818e^{-3.2x} \tag{2.5.29}$$

$$a_{ZBL}=0.8854\left(Z_0^{0.23}+Z_1^{0.23}\right)^{-1}a_0 \tag{2.5.30}$$

軌道計算からシャドーコーンの形状を求めることができるが，軌道計算を行わなくてもシャドーコーンの形状を近似的に求めることができる一般式が，Oenによって導かれている[1]．ただし，これはThomas-Fermi-Molière ポテンシャルを基礎においており，遮蔽距離はFirsovの値を利用している[1]．

$$\frac{R_C}{2\sqrt{bL}}=1.0-0.12\alpha+0.01\alpha^2\quad(0\leq\alpha\leq 4.5) \tag{2.5.31}$$

$$\frac{R_C}{2\sqrt{bL}}=0.924-0.1821\mathrm{n}\alpha+0.0008\alpha\quad(4.5\leq\alpha\leq 100) \tag{2.5.32}$$

$$b=Z_1Z_2e^2/E_0 \tag{2.5.33}$$

$$\alpha=2\sqrt{bL/a} \tag{2.5.34}$$

ここでR_Cはシャドーコーンの半径，Lは標的原子からの距離，Z_1,Z_2は入射イオンと標的原子の原子番号，eは電荷，E_0はイオンの運動エネルギー，aはFirsovの遮蔽距離を示す．このように任意のイオン，標的原子，イオンの運動エネルギーの組合せに対して，容易にシャドーコーンの形状を知ることができる．

この低速イオン散乱分光法は，Smithにより提唱された[1]．その後，直衝突型の低速イオン散乱分光法（CAICISS：coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy）が普及し現在に至っている[2)~5)]．この方法の最大の特徴は，散乱角180°に検出器を設定することで，衝突係数が極めてゼロに近い直衝突（head-on collision）となることにある．その結果，標的原子の中心位置を測定していることになる．また，散乱角が180°のため解析が単純になる．入射イオンの標的原子への入射角度を変化させた場合に，どの角度で標的原子が，隣接する原子が形成するシャドーコーン内部に隠されるか，あるいはシャドーコーンからはずれるかを調べることで，原子間の位置関係を求めることができる．散乱粒子の検出の臨界角a_cを測定すると，隣接する原子の距離dや高さhを，0.1 Åオーダー以下の精度で決定することができる[1)~5)]．

装置の基本的な構成は，図2.5.18に示すとおりである．低エネルギーイオン源から出た入射イオンビームはディフレクタによってパルス化され，試料に入射する．散乱された粒子はMCPにより検出される．検出器であるMCPは，中心に直径5 mm程度の穴が開いており，入射イオンビームは，この穴を通過して試料へ到達する．実際には，試料とMCP間の距離は50 cm程度あり，ほぼ180°後方散乱された粒子のみが検出される仕組みとなる．散乱粒子のエネルギースペクトルは，飛行時間法によって計測される．ディフレクタ部分の繰り返し周波数は100 kHzである．ここ

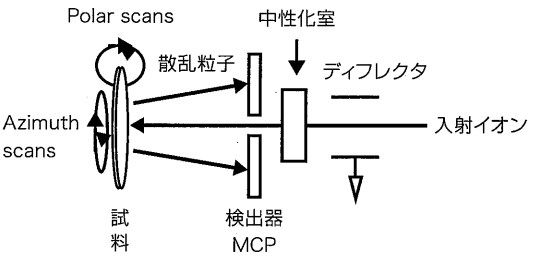


図2.5.18　飛行時間型－直衝突イオン散乱分光法・概略

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 254

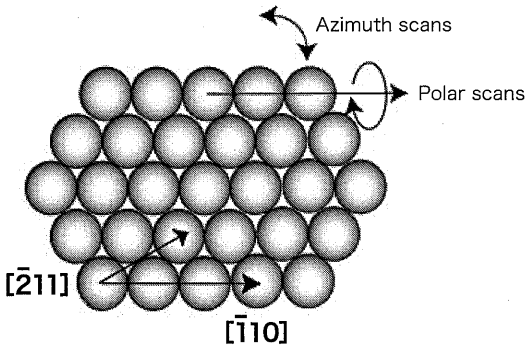


図 2.5.19　Pt(111)上の Pd 原子の結晶方位

に最大＋50 V の電圧が印加できるようにしてある．飛行時間の計測は time-to-digital converter（TDC）を用いて行われている．実際の飛行時間はμsec 領域なので，この TDC は時間分解能 10 nsec，4 ch 程度で十分であるが，時間分解能 1 nsec，8 ch の TDC なども活用されている．この装置を利用すると，表面構造を知るだけでなく，動的過程をリアルタイムで計測し，その場観察することも可能である．イオンビームの入射方向が，単結晶試料において，シャドーイング効果が生じる軸方向に選択されれば，結晶模型を眺めるかのように表面第 1 層の組成と構造がわかる．このために，試料の Polar，Azimuth 両角度を変化させて散乱粒子の強度を測定する．測定される散乱強度は，結晶構造に強く依存する．図 2.5.18 において，中性化室が設けてある．これは，後述する低速原子散乱において説明する．

次に，低速イオン散乱分光法による具体的な表面原子構造観察について説明する．ここでは，超高真空において 3 ML-Pd 原子を Pt(111)上に蒸着した際の Pd 原子構造について解説する．蒸着における Pt(111)試料温度は，室温である．Pd-Pt 系はバルクでの最隣接原子間距離は，Pt＝2.77 Å，Pd＝2.75 Å で格子間不整合は 0.7% と小さい．この系は触媒反応において利用が期待されているが，Pd/Pt 表面構造に関する研究はあまりなされていない．**図 2.5.19** は，Pt(111)試料上に 3 ML 蒸着された Pd 原子の結晶方位を示す．

図 2.5.20 は，試料の Polar 角度を 70° に固定し，Azimuth 方位を±90° 方向に 3° 間隔で測定した実験結果と，これに対応する計算シミュレーション結果を示す．Pt は下地試料であり，Pd は Pt(111)試料の上に蒸着してある．図 2.5.20 では，約 60° 間隔で強度分布が繰り返されている．これは，Pd 原子は，(111)方位に結晶成長していることを示している．

図 2.5.21 は，Azimuth 方位[$\bar{2}$11]における Polar scans の実験結果及び計算シミュレーションを示す．まず最初に試料を方位[$\bar{2}$11]へ回転させ，その後に Polar scans を行った．Azimuth 方位は，低速電子線回折画像を見ながら調整を行った．Polar 角度 0° は，入射イオンビームが試料正面から入ってくることを意味する．Polar 角度±72° 付近のピークは第 1 層目 Pd 原子から散乱されたものである．同様に−60°，−45° 付近のピークは第 2 層目，0° 付近は第 3 層目，−14° 付近は第 4 層目 Pd 原子からの散乱を示すが，実験値はピークを

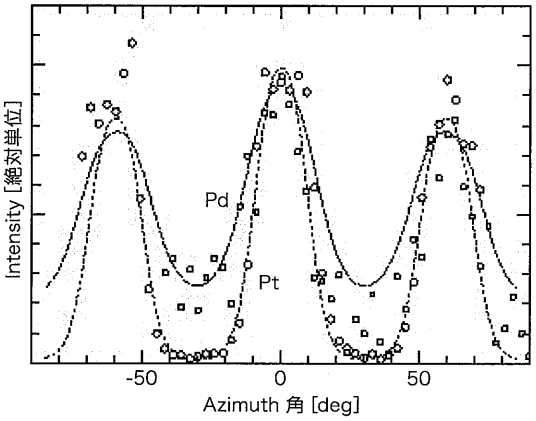


図 2.5.20　Polar 角度 70° における Azimuth scans．
○，□は実験データ，実線，破線は，シミュレーションを示す．

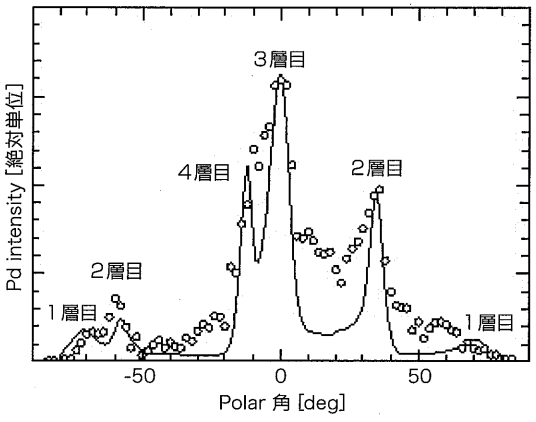


図 2.5.21　Azimuth方位[$\bar{2}$11]におけるPolar scans．
○は実験データ，実線は計算シミュレーションを示す．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 255

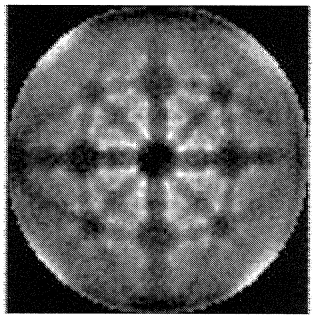


図 2.5.22　MgO(100)試料のブロッキングパターン

示していないので，第4層目までは，Pdが蒸着されていないことを示す．散乱過程にはFocusing効果を考慮する必要がある[1),6),7)]．半導体表面についても同様の研究が多く行われており，STMとの比較もなされている．

(2)　低速原子散乱分光法

表面科学において絶縁体表面の原子構造を観察することは，極めて困難であった．なぜならば入射プローブとして電子線，イオンビームは，電荷蓄積効果により実験手段として使い勝手が悪いからである．しかし，材料科学において，今後，絶縁体表面原子構造を観察することは重要となる．そこで，電気的に中性な原子ビームを生成し，かつ，パルス化することで飛行時間を調べ，スペクトルを得ることが実施されている[8)]．これが，低速原子散乱分光法である．入射プローブとして，3 keV-$^{4}He^{0}$，3 keV-$^{20}Ne^{0}$を用いる．図2.5.18において中性化室が設けてある．ここには，入射イオンと同一のガスを導入し，電荷交換反応によって中性粒子を生成させることとした．実際には，100%の確率で中性粒子が生成されるわけではないので，残留イオンビームを除去するために，中性化室とMCPとの間に新たなディフレクタを設置することが望ましい．

図2.5.22は，絶縁体MgO(100)に3 keV-$^{4}He^{0}$を入射させて試料をスキャンすることで得られたブロッキングパターンである．実験結果は，(100)面を反映して4回対称を示している．低速原子散乱分光法は，電磁場中に試料をおいて計測することもできる．

【文 献（2.5.4）】

1) D. P. Smith: J. Appl. Phys. 38, 340 (1967). J. W. Rabalais, *"Low Energy Ion-Surface Interactions"*, Wiley (1994)
2) M. Katayama, E. Nomura, N. Kanekama, H. Soejima, M. Aono: Nucl. Instrum. Meth. B 33, 857 (1988)
3) K. Sumitomo, K. Oura, I. Katayama, F. Shoji, T. Hanawa: Nucl. Instrum. Meth. B 33, 871 (1988)
4) M. Yoshimoto, T. Maeda, K. Shimozono, H. Koinuma, M. Shinohara, O. Ishiyama, F. Ohtani: Appl. Phys. Lett. 65, 3197 (1994)
5) K. Umezawa, S. Nakanishi, W. M. Gibson: Phys. Rev. B 57, 8842 (1998)
6) R. S. Williams, M. Kato, R. S. Daley, M. Aono: Surf. Sci. 225, 355 (1990)
7) M. T. Robinson, I. M. Torrens: Phys. Rev. B9, 5008 (1974)
8) K. Umezawa, S. Nakanishi, H. Hayashi, H. Higashitsutsumi, H. Nagasawa, K. Ogai: MRS online proceeding library, 1318 (2011) mrsf 10-1318-ss 05-05,

（梅澤　憲司）

2.5.5　弾性反跳粒子検出法(ERDA)

弾性反跳粒子検出法（ERDA：elastic recoil detection analysis）は，イオンビームが試料内原子によって弾性散乱される際に反跳される粒子を検出することによって，元素の深さ分布測定を行う分析法である．入射イオンビームには，MeVあるいは数十MeV領域のヘリウムあるいはアルゴン，クリプトン，ヨウ素等の重イオンビームが用いられる．

イオンビームと試料内原子の弾性散乱を利用するイオンビーム分析法としては，散乱粒子を測定するRBS法（ラザフォード後方散乱分析法）があるが，RBS法が比較的重元素の測定，特に母材より重い元素の測定を得意とするのに対して，ERDA法は水素等の軽元素の測定に威力を発揮する．このためERDA法は，RBS法と相補的な関係にある分析法と言える．

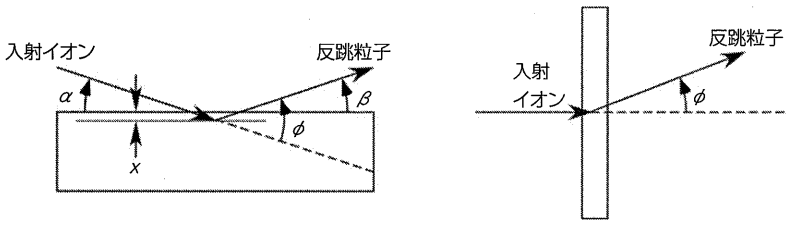
ERDA法は，1970年代にEcuyerら[1)]，Doyleら[2)]によって先駆的な研究が行われて以来多くの研究開発がなされ，イオンビームを用いた軽元素分析法として広く用いられるようになった．本項ではERDA法の原理と測定方法，応用例について述べる．

(1)　原理

入射イオンと試料内原子の弾性散乱においては，反跳粒子は$\phi \leq 90^{\circ}$に放出される．このため反跳粒子の検出は前方で行う必要がある．一般的なERDA分析では，試料に対して浅い角度でイオンビームを入射し，前方に反跳されて同じ試料面から出てくる粒子を検出する（図2.5.23(a)）．

このような配置は反射型と呼ばれ，試料の厚さに関わりなく，その表面を分析することが可能である．一方，反跳粒子が通過できるほど試料が薄

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 256



(a) 反射型　　(b) 透過型

図 2.5.23
ERDA 測定の配置図

い場合は，入射イオンと反対側の試料面から放出される反跳粒子を検出する透過型配置での測定も可能である（図2.5.23(b)）．以降，本項ではとくに断らない限り反射型配置での測定を念頭において話を進める．

入射エネルギー E_0，質量 M_p の粒子が，質量 M_r の粒子と弾性衝突した場合，反跳粒子のエネルギー E_r は以下の式で与えられる．

$$E_r=\left(\frac{4M_pM_r}{(M_p+M_r)^2}\cos^2\phi\right)E_0\equiv k_rE_0 \qquad (2.5.35)$$

ここで，k_r は運動学的因子と呼ばれる．この式(2.5.35)から，反跳角 ϕ がある決まった値をとる場合，運動学的因子は入射イオンおよび反跳粒子の質量 M_p，M_r によって決定されることがわかる．これは反跳粒子のエネルギー E_r の測定から反跳粒子の質量 M_r を求めることが可能であることを示している．

式(2.5.35)は，試料表面において入射イオンと試料中原子が衝突したときの反跳粒子のエネルギーを表す．衝突が試料内部で起こった場合は，入射，反跳粒子が試料内を進む際にエネルギーを失うため，測定されるエネルギーは E_r よりも低くなる．図2.5.23(a)の配置での測定において，表面からの深さ x において反跳された粒子が試料から出射する際のエネルギー $E_2(x)$ は，

$$E_2(x)=k_r(E_0-\Delta E_p)-\Delta E_r \qquad (2.5.36)$$

となる．ここで，ΔE_p，ΔE_r は入射イオン，および反跳粒子の試料中でのエネルギー損失で，それぞれの試料中での阻止能の平均値 $\langle S_p\rangle$，$\langle S_r\rangle$ を用いて以下のように表すことができる．

$$\Delta E_p=x\frac{\langle S_p\rangle}{\sin\alpha},\quad \Delta E_r=x\frac{\langle S_r\rangle}{\sin\beta} \qquad (2.5.37)$$

これを用いると式 (2.5.36) は，

$$E_2(x)=k_rE_0-x\left(k_r\frac{\langle S_p\rangle}{\sin\alpha}+\frac{\langle S_r\rangle}{\sin\beta}\right) \qquad (2.5.38)$$

と表すことができる．式(2.5.38)は測定される反跳粒子のエネルギーと測定深さの関係を示しており，これを用いてエネルギーを深さに変換することができる．阻止能の値を求めるのにはZieglerらによって開発されたSRIMコード[3]が広く使われている．パソコンで動作するソフトウェアが配布されており，阻止能の値が簡便に求められるようになっている．

入射イオンビームとしてアルゴン，クリプトン，ヨウ素等の重イオンビームを用いて水素より重い元素（リチウム，ホウ素，炭素，窒素，酸素等）を測定する場合，反跳断面積はラザフォード断面積（次式）で表すことができる．

$$\frac{d\sigma_r}{d\Omega}=\left(\frac{Z_pZ_re^2}{2E_p}\right)^2\left(\frac{M_p+M_r}{M_r}\right)^2\frac{1}{\cos^3\phi} \qquad (2.5.39)$$

ここで e は電荷素量，Z_p，Z_r はそれぞれ入射イオン，反跳粒子の原子番号を表す．入射-標的原子核間のクーロン障壁より入射ビームのエネルギーが高い場合は，散乱の際に核力の影響を受けるため，反跳断面積の値はラザフォード断面積からずれを生じる．特に入射ビームにヘリウムを用いる場合，あるいは水素を測定する場合は，クーロン障壁が低いために，入射エネルギーが比較的低い場合（1～2 MeV 程度）でもこのようなずれが見られる．

非ラザフォード反跳断面積の値は，実験データ[4]あるいは計算コード[5]によって求めることが可能である．計算コードを用いる場合は，得られた反跳断面積の値が実験データと矛盾しないことを確認することが重要である．反跳断面積の値を用いて，試料中の元素濃度 $\rho(x)$ は，以下の式で求めることができる．

$$\rho(x)=\left(-\frac{dE_2}{dx}\right)\frac{Y(E_2)}{\frac{d\sigma_r}{d\Omega}N_b\Delta\Omega\varepsilon} \qquad (2.5.40)$$

ここで，$Y(E_2)$ はエネルギー E_2 の反跳粒子の数，N_b は入射イオン数，$\Delta\Omega$ は検出器の立体角，ε は検出効率を表す．上式の右辺第1項は，式(2.5.38)から次のように求められる．

$$-\frac{dE_2}{dx}=k_r\frac{\langle S_p\rangle}{\sin\alpha}+\frac{\langle S_r\rangle}{\sin\beta} \qquad (2.5.41)$$

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 257

式(2.5.38)，(2.5.40)，(2.5.41)を用いることによって，反跳粒子のエネルギースペクトルから元素濃度の深さ分布を得ることができる．

(2)　測定方法

ERDA法は，図2.5.23のような配置で測定を行うが，このような配置では散乱粒子が反跳粒子とともに検出器に入射する．さらに，試料には一般的に複数の元素が含まれているため，複数種類の反跳粒子が検出器に入射する．このため，特定の元素を分析するためには，測定の際に，散乱粒子と反跳粒子，あるいは反跳粒子の種類を弁別することが必要となる．粒子弁別の方法によって，ERDA法はいくつかの種類に分類される．ここでは代表的なものについて述べる．

(a) ストッパーフォイル法

ストッパーフォイル法は検出器の前にフォイルを置き，目的とする反跳粒子のみを通過させて検出する方法である．この方法では測定元素より原子番号が大きいイオンを入射ビームとして用いる．測定する反跳粒子は散乱粒子よりも物質中での飛程が長いため，適当な厚さのフォイルを選ぶことによって散乱粒子をフォイル中で停止させ，反跳粒子のみを検出器に入射させることができる．ストッパーフォイルには，PETなどの高分子膜，あるいはチタン等の金属膜が用いられる．また，検出器にはシリコン半導体検出器が広く用いられている．ストッパーフォイル法は，ERDA法による水素分析では一般的な方法である．水素測定では，散乱粒子に加えて重元素の反跳粒子もフォイル内で停止するため，優れた信号雑音比で測定することが可能となる．

図2.5.24に，2 MeVの^{4}Heビームを用いてダイヤモンド状炭素中の水素を測定した例を示す．ストッパーフォイルには，厚さが6 μmのチタン膜を用いた．この測定から，水素は試料中で深さ方向に一様に分布し，その密度は3.2×10^{22}cm^{-3}であると求められた．

ストッパーフォイル法では，反跳粒子がフォイルを通過する際のストラグリングのために，深さ分解能が劣化する．ヘリウムビームを用いたストッパーフォイル法による水素のERDA測定の場合，深さ分解能は50 nm程度である．シリコン等の重イオンビームを入射ビームとして用いると，ストッパーフォイルを薄くできるため，ヘリウムビーム入射と比べて，深さ分解能に優れた測定が可能になる．この場合，試料の組成によっては，検出器に複数種類の反跳粒子が入射し，エネルギースペクトルは，それらが重畳されたものとなるため，解析が複雑になるという問題が生じることがある．

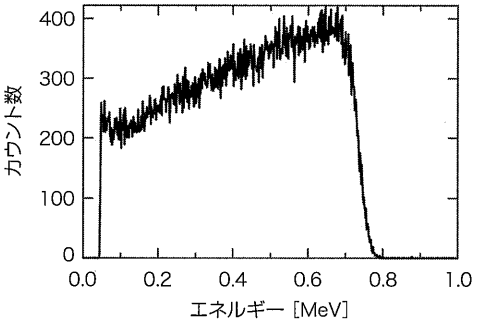


図2.5.24　2 MeVの^{4}Heビームを用いたダイヤモンド状炭素中の水素測定で得られたERDAスペクトル．厚さが6 μmのチタン膜をストッパーフォイルとして用いた

(b) 飛行時間測定法（TOF-ERDA）

複数種類の反跳粒子を粒子弁別して測定する方法として飛行時間測定法（TOF-ERDA：time of flight ERDA）がある．TOF-ERDA法では粒子のエネルギーと速度（飛行時間の逆数に比例）を同時に測定し，その相関から粒子弁別を行う．TOF-ERDA法では複数種類の元素を一度の測定で分析することができる．また，ストッパーフォイル法と比べて，深さ分解能に優れた測定が可能である．

入射ビームには，アルゴン，クリプトン，ヨウ素といった測定対象となる軽元素より原子番号が大きいイオンが用いられることが多いが[6)~8)]，へ

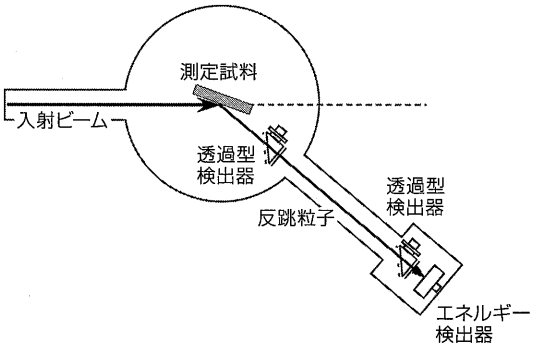


図2.5.25　TOF-ERDA測定のセットアップ例．2台の透過型検出器で飛行時間を，エネルギー検出器でエネルギーを，それぞれ測定する

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 258

リウムのような測定元素よりも原子番号が小さいイオンを用いることも可能である[9]．

TOF-ERDA法によるERDA測定の検出器配置図を図2.5.25に示す．TOF測定には2台の透過型検出器が用いられる．透過型検出器では，面密度が1～10 $\mu g/cm^2$ 程度の炭素薄膜を粒子が通過する際に発生する2次電子を検出する．2次電子検出には，マイクロチャネルプレート（MCP）検出器が用いられる[10]．透過型検出器の時間分解能は150～400 ps程度である[8),10]．エネルギー検出器には，通常シリコン半導体検出器が用いられる．シリコン半導体検出器は測定粒子の原子番号が大きくなるとエネルギー分解能が悪化し，これが粒子弁別の際の質量分解能を悪化させる．そのため，窒化シリコン薄膜を入射窓として使用したガス電離箱をエネルギー検出器として用いることによってエネルギー分解能を改善し，質量分解能に優れた測定を行った例もある[8]．

図2.5.26に，5.7 MeVの ^{4}He ビームを用いて，PET膜をTOF-ERDA法によって測定した例を示す．この図から，PET膜に含まれる水素，炭素，酸素を分離して測定できていることがわかる．深さ分布は各元素のエネルギースペクトルから作成することができる．また，炭素，酸素については，TOFスペクトルから作成したエネルギースペクトルのほうが，シリコン半導体検出器での測定で作成したものよりエネルギー分解能が優れるため，よりよい深さ分解能が得られる．エネルギースペクトル，あるいは深さ分布を作成する際には，透過型検出器の検出効率を考慮に入れる必要がある[11]．

(c) *ΔE-E* 法

ΔE-E 法では，粒子がある薄い領域を通過した際のエネルギー損失（*ΔE*），およびエネルギー（*E*）を同時に測定する．エネルギー損失は阻止能に比例するため，粒子のエネルギーが同じ場合，原子番号が大きいほどエネルギー損失は大きくなる．このことを利用して，エネルギー損失とエネルギーの相関から，粒子弁別をしてERDA測定を行う．検出器は，*ΔE* 検出器，*E* 検出器の順に配置される．*ΔE* 検出器には透過型の全空乏層型シリコン半導体検出器，あるいはガス電離箱[12),13]が用いられる．また*E* 検出器にはシリコン半導体検出器が一般的に用いられる．

(d) 透過型ERDA法

透過型配置のERDA測定は，反跳粒子が通過できるほど試料が薄い場合に可能である．測定粒子より原子番号が大きいイオンを入射粒子とし，反跳粒子のみが試料を通過するよう試料の厚さを選ぶと，ストッパーフォイルなしでの測定も可能である．透過型ERDA法では入射ビームを試料に垂直に近い角度で入射させることができるため，反射型と比べてより深い領域を測定できる利点がある[14]．

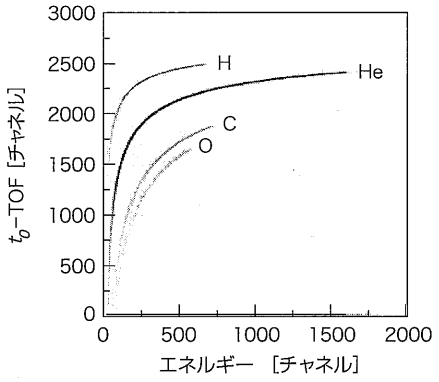


図2.5.26　5.7 MeVの ^{4}He ビームを用いたPET膜のTOF-ERDA測定で得られたエネルギー（横軸）と飛行時間（縦軸）の二次元プロット

(e) 同時計測法

同時計測法，または弾性反跳同時計測分光法（ERCS：elastic recoil coincident spectrometry）は弾性衝突の際の反跳粒子と散乱粒子を同時計測する方法である．それぞれの粒子のエネルギーと角度を同時に測定することによって，運動学から検出粒子を同定することが可能である．このため，測定対象元素について優れた信号雑音比での測定が可能である．ただし，測定粒子の少なくとも一つは試料を透過する必要があるため，測定試料の厚さは比較的薄いものに制限される．ヘリウムビームを用いた薄膜中軽元素[15]や，マイクロビーム技術との組合せによる水素の三次元分布[16]などの測定例がある．

【文　献（2.5.5）】

1) J. L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal, L. Deschênes, J. P. Labrie, B. Terreault, J. G. Martel and R. St.-Jacques : J. Appl. Phys. 47, 381 (1976)
2) B. L. Doyle and P. S. Peercy : App. Phys. Lett. 34, 811 (1979)
3) The Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM), http : //srim.org
4) Ion Beam Analysis Nuclear Data Library (IBANDL),

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 259

http : //www-nds.iaea.org/ibandl/
5) SigmaCalc, http : //www-nds.iaea.org/sigmacalc/
6) W. Wong, S. Hayakawa, K. Maeda, S. Fukuda, M. Yanokura, M. Aratani, K. Kimura, Y. Gohshi and I. Tanihata : Nucl. Instr. and Meth. B 124, 95 (1997)
7) W. Bohne, J. Rohrich, G. Roschert : Nucl. Instr. and Meth. B 139, 219 (1998)
8) C. Kottler, M. Dobeli, F. Glaus and M. Suter : Nucl. Instr. and Meth. B 248, 155 (2006)
9) K. Yasuda, C. Batchuluun, R. Ishigami and S. Hibi : Nucl. Instr. and Meth. B 268, 2023 (2010)
10) F. Busch, W. Pfeffer, B. Kohlmeyer, D. Schull and F. Puhlhoffer : Nucl. Instr. and Meth. 171, 71 (1980)
11) Yanwen Zhang, Harry J. Whitlow, Thomas Winzell, Ian F. Bubb, Timo Sajavaara, Kai Arstila and Juhani Keinonen : Nucl. Instr. and Meth. B 149, 477 (1999)
12) J. P. Stoquert, G. Guillaume, M. Hage-Ali, J. J. Grob, C. Ganter and P. Siffert : Nucl. Instr. and Meth. B 44, 184 (1989)
13) A. M. Behrooz, R. L. Headrick, L. E. Seiberling and R. W. Zurmühle : Nucl. Instr. and Meth. B 28, 108 (1987)
14) Ryoya Ishigami, Yoshifumi Ito, Keisuke Yasuda, Masato Sasase and Satoshi Hatori : Nucl. Instr. and Meth. B 194, 257 (2002)
15) H. C. Hofsössb, N. R. Parikha, M. L. Swansona and W. K. Chu : Nucl. Instr. and Meth. B 58, 49 (1991)
16) P. Reichart, G. Dollinger, A. Bergmaier, G. Datzmann, A. Hauptner, H.-J. Körner and R. Krücken : Nucl. Instr. and Meth. B 219-220, 980 (2004)

（安田　啓介）

2.5.6　粒子励起X線放出（PIXE）

陽子を加速して物質に当てると，物質中に含まれている元素固有のX線（特性X線）が発生する．このX線を測定して物質中の元素を分析する方法を粒子励起X線放出（PIXE：particle induced X-ray emission）分光法という[1]．PIXE法では，ナトリウムからウランまでの元素を同時にppb程度の感度で分析できる．さらに，磁場または電場で陽子ビームの方向を変えて，試料の表面を走査することにより，元素の空間分布を得ることができる．

PIXE法は，簡便でしかも高感度でほとんどの元素を同時に分析できることに加えて，試料中に含まれる元素の空間的濃度分布も測れる画期的分析法であるため，現在，医学，生物学，水産学，農学，地質学，岩石学，環境学，考古学，資源探索，半導体や金属などの材料科学，化学，宇宙物理学，地球科学，犯罪捜査，食物等の汚染検査など幅広い分野に応用されている．

(1)　イオン衝撃による原子の内殻電離と特性X線の発生

原子は原子核と電子から構成されており，原子の中心に原子核があり，その周りを内側から，K殻，L殻，M殻と呼ばれる軌道を電子が回っている構造を持っている．これらの殻を回っている電子は内殻電子と呼ばれている．内殻電子は荷電粒子衝撃によって電離させることができる．これを内殻電離という．内殻電離断面積は，非常に大きく，陽子3MeVによるアルミニウムのK殻電離断面積は約300バーン（1バーン$=10^{-24}$cm^2）である（図2.5.27）．

内殻電離断面積を求めるには，内殻電子と入射粒子との衝突を量子論に基づいて計算するPWBA（plane wave born approximation）理論[2]がある．PIXE法に用いられる理論値は，PWBA理論に，入射粒子と原子核の間のクーロン斥力により，入射粒子が内殻電子から遠ざかるため電離断面積が減少する効果，入射粒子が原子核に近づくことにより内殻電子の結合エネルギーが増加して電離断面積が減少する効果，入射粒子が原子に近づくことにより，内殻電子軌道が広がるために電離断面積が増加する効果，原子番号が大きくなると相対性論的効果により内殻電離断面積が増加する効果など，内殻電離に関わるさまざまな摂動的効果を取り入れて補正した理論計算（CPPR-PWBA理論という[3]）が用いられる．内殻電離断面積の測定は，1970年代に精力的に行われ，1980年代にテーブル化[4]されているが，このCPPR-PWBA理論に基づいた計算値は，PIXE分析法で使われる数MeVの入射エネルギーでは，実験と約5％以内で一致する[5]．

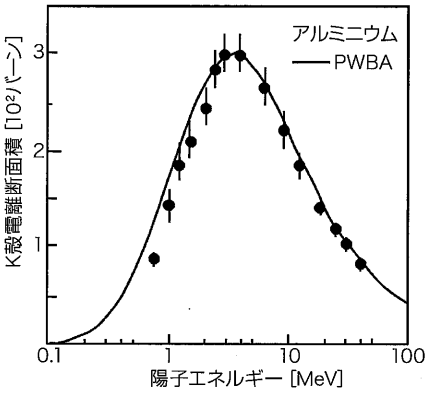


図2.5.27　陽子によるアルミニウムK殻電子の電離断面積

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 260

内殻電子が，入射粒子との衝突によって電離された後の内殻に外殻電子が移る際，結合エネルギーが低い外殻から，高い内殻に移るので，そのエネルギーの差分を特性X線またはオージェ電子として放出する．K殻とそれより外側の内殻の間の遷移による特性X線をK-X線，L殻とそれより外側の内殻との間の遷移による特性X線をL-X線，M殻とそれより外側の内殻との間の遷移による特性X線をM-X線という．K-X線はさらにK_α-X線，K_β-X線に分かれ，L-X線はL_α-X線，L_β-X線，L_γ-X線に分かれる．α，β，γの順にX線の強度は高い．

特性X線は原子固有のエネルギーを持つため，特性X線を測定することによって，どの元素の原子から発生してきたものかを同定できるので，元素分析に利用できる．特性X線のエネルギーは，本書の資料編をはじめ，さまざまな資料[6]に表として示されている．

PIXE法で定量分析するには，入射粒子による特性X線の発生断面積を求める必要がある．X線発生断面積は，特性X線を発生する確率，オージェ電子を発生する確率と内殻電離断面積により求めることができる．次式は，K_α-X線発生断面積とK_β-X線発生断面積を与える．

$$\sigma_{K_\alpha}^X = \frac{\Gamma_\alpha^X}{\Gamma_\alpha^X + \Gamma_\beta^X}\omega_K \sigma_K^i$$
$$\sigma_{K_\beta}^X = \frac{\Gamma_\beta^X}{\Gamma_\alpha^X + \Gamma_\beta^X}\omega_K \sigma_K^i \qquad (2.5.42)$$

ここで，Γ_α^X，Γ_β^XおよびΓ^Aは，それぞれ特性K_α-X線を発生する確率，特性K_β-X線を発生する確率，オージェ電子が発生する確率に比例する物理量である．特性X線で放出される割合ω_Kは$\omega_K = \dfrac{\Gamma_\alpha^X + \Gamma_\beta^X}{\Gamma_\alpha^X + \Gamma_\beta^X + \Gamma^A}$で与えられ，この$\omega_K$を蛍光収量という．蛍光収量$\omega_K$は軽元素ほど小さい．例えば，アルミニウムのK殻電離においては，ω_K=0.02であり，内殻電離しても，ほとんどオージェ電子が放出される．しかし，電離断面積が非常に大きいので，特性X線の発生断面積は十分大きいものとなる．

L-X線は，L殻が三つの副殻（L_1，L_2，L_3）に分かれているため，K-X線よりも複雑であるが，K-X線と同様，L_α-X線，L_β-X線，およびL_γ-X線の発生断面積は次式で与えられる．

$$\sigma_{L_\alpha}^X = \frac{\Gamma_{3\alpha}^X}{\Gamma_3^X}\omega_3(\sigma_{L_1}^i(f_{13}+f_{12}f_{23})+\sigma_{L_2}^i f_{23}+\sigma_{L_3}^i)$$
$$+\frac{\Gamma_{2\beta}^X}{\Gamma_2^X}\omega_2(\sigma_{L_1}^i(f_{12}+\sigma_{L_2}^i)+\frac{\Gamma_{1\beta}^X}{\Gamma_1^X}\omega_1\sigma_{L_1}^i$$
$$\sigma_{L_\gamma}^X = \frac{\Gamma_{2\gamma}^X}{\Gamma_2^X}\omega_2(\sigma_{L_1}^i f_{12}+\sigma_{L_2}^i)\frac{\Gamma_{1\gamma}^X}{\Gamma_1^X}\omega_1\sigma_{L_1}^i \qquad (2.5.43)$$

ここで，f_{mn}はコスター・クローニッヒ遷移係数と呼ばれるもので，副殻$\boldsymbol{m}$と$\boldsymbol{n}$の間の遷移確率を表す．ω，fは参考文献7)に，またΓは参考文献8)に，それぞれテーブル化されている．

M-X線も同様に，M_α-X線，M_β-X線，M_γ-X線があり，M殻電離断面積とX線発生断面積との関係はさらに複雑になる．

上式は，すべての方向に発生される特性X線を積分した全断面積を表す．PIXE分析法で用いられる2～3 MeVのエネルギーの陽子では，特性X線はほとんど等方的に放出される．入射粒子のエネルギーがこれより低く，原子番号が大きい元素の場合は，L-X線の強度は粒子ビームの方向に関して若干の角度依存性を持つ．

(2)　PIXE法における定量分析

加速器からの粒子ビームを二極電磁石でエネルギーのそろったビームを取り出し，次に四重極電磁石で収束し，コリメータを通して，2～4 mm程度のビームスポットを形成して，試料に照射する．試料から発生した特性X線をSi(Li)半導体X線検出器で検出し，その信号をコンピュータのメモリに蓄え，計算処理することにより，試料からのX線スペクトルが得られる．このスペクトルを特性X線のピークに対して，ガウス関数を仮定してフィッティングすることにより，各元素の特性X線のカウント数が求められる．図2.5.28は，Bovine LiverのPIXEスペクトルの分析例である[9]．

PIXE法では，試料を支持するバッキング膜が重要である．バッキング膜としては，不純物を含まない，かつ，低バックグラウンドの材質でなければならない．そこで，一般に炭素と水素でできたポリエチレンなどの薄膜が用いられている．

試料が薄くて，粒子ビームのエネルギー損失および特性X線の試料内での吸収効果が無視できる場合は，検出される特性X線の数N_Xと，それを発している元素（原子番号$\boldsymbol{Z}$）の濃度$n_Z(x,y,s)$（(x,y)をビーム方向に垂直な平面の座標軸，sをビームに平行な座標軸としている）との関係は，

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 261

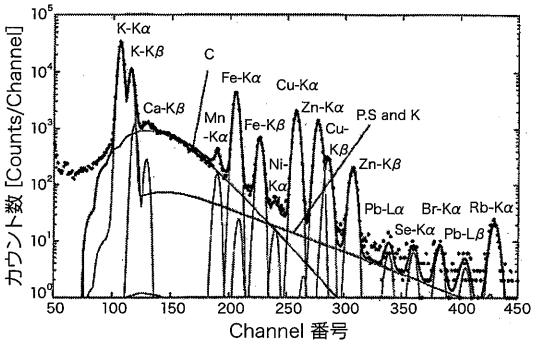


図 2.5.28　3 MeV 陽子による Bovine Liver PIXE スペクトルのコンピュータ解析例

次式で与えられる．

$$N_X^Z = \int dxdyds \frac{q(x,y)}{z_P e} n_Z(x,y,s) \frac{\sigma_Z^X}{4\pi} d\Omega eff_{X_Z} \tag{2.5.44}$$

ここで，$q(x,y)$ は，ビーム方向に垂直な断面内の電荷量の分布，$d\Omega$ は検出器が試料を臨む立体角，eff は特性X線の検出器の効率，z_P は粒子の電荷数（陽子は1），$e(=1.602\times10^{-19}$ クーロン）は素電荷である．

ビーム電荷量の分布密度 $q(x,y)$ を一様（$=q$）にして，ビームスポットの面積が S の場合（一般には，ビームコリメーターでビームスポットを決めている場合，この条件は満たされる），上式は次のようになる．

$$N_X^Z = N_Z \frac{\sigma_Z^X}{4\pi} d\Omega eff_{X_Z} \frac{Q}{z_P eS} \tag{2.5.45}$$

$$N_Z = \int_S dxdydsn_Z(x,y,s) \qquad Q = qS$$

ここで，Q は照射したビームの総電荷量，N_Z はビームスポット内における試料中の元素 Z の総数［個］である．質量として表したい場合は，$M_Z = N_Z \times A_Z / N_0$［g］で得られる．ここで，$A_Z$ は元素 Z の質量数，$N_0(=6.022\times10^{23})$ はアボガドロ数である．この場合の利点は，元素 Z が試料中でどのように分布しているかには関係なく，その全量が絶対値として求められることである．

試料が厚い場合は，試料中を通過するときのエネルギー損失による粒子線のエネルギーの減少による断面積の低下，X線の自己吸収によるX線の収率の減少を考えなければならない．特に，エネルギーの低下の効果は大きい．

上記のように，直接に元素濃度を調べる絶対定量法に対して，既知の元素濃度との比較から求める相対定量法が普通よく使われている．相対定量法には内部標準法と外部標準法がある．

内部標準法は，試料に既知量 N_A の元素 A を混入させ，この元素のX線のカウント数との比より，未知濃度の N_Z を求める．試料が薄い場合は，

$$\frac{N_X^Z}{N_X^A} = \frac{N_Z}{N_A} \frac{\sigma_Z^X}{\sigma_A^X} \frac{eff_{X_Z}}{eff_{X_A}} \tag{2.5.46}$$

で与えられる．この方法では，ビームスポット S，ビームカレント Q，検出器の立体角 $d\Omega$ の測定値を必要としない．

また，標準試料のターゲットを別に設け，このターゲットからの元素の濃度 N_A を用いて，同じ実験体系から N_Z を求めるのが外部標準法である．

$$\frac{N_X^Z}{N_X^A} = \frac{N_Z}{N_A} \frac{\sigma_Z^X}{\sigma_A^X} \frac{eff_{X_Z}}{eff_{X_A}} \frac{Q_Z}{Q_A} \tag{2.5.47}$$

(3)　PIXE の検出限界

原子から特性X線を発生させるには，電子衝撃でもできる．しかし，この場合，PIXE 法のようなX線スペクトルは得られない．その理由は，電子ビーム自身から制動輻射X線が強く発生し，連続のバックグラウンドがX線スペクトル上に形成されるので，微量元素からの特性X線の小さいピークが検出できないからである．一方，PIXE 法のX線スペクトルにも連続のバックグラウンドが観測されるが，電子衝撃に比べて3オーダー低い．このことが，PIXE 法で微量の元素を分析できる理由の一つである．

PIXE 法のX線スペクトルに現れるバックグラウンドのうち低エネルギー領域は，粒子衝撃によって発生した2次電子が試料中の原子核との制動輻射（secondary electron bremsstrahlung）で，X線エネルギーが $4\frac{m}{M}E$（m：電子質量，M：入射粒子質量，E：入射粒子エネルギー）以下の領域で主成分となる．$4\frac{m}{M}E$ 以上は，入射粒子と原子の内殻電子との間で発生する原子制動輻射（atomic bremsstrahlung）がバックグラウンドの主成分となり，さらにエネルギーの高いX線領域では，原子核反応によって発生した γ 線が検出器内でコンプトン散乱し，その反跳電子が形成するバックグラウンド（Compton tail）が主成分となる．

したがって，PIXE の検出限界は，これらのバックグラウンドによって決定される．PIXE 法では

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 262

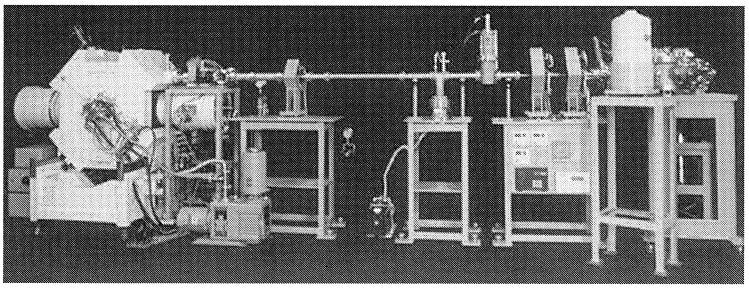


図 2.5.29　PIXE 分析用超小型サイクロトロン（左端）と PIXE 分析システム（右端）（写真提供：イオン加速器株式会社）

試料に対する貫通能力の高い陽子が入射粒子として用いられている．陽子ビームを用いた PIXE 分析法において，最も適したエネルギーは，これらのバックグラウンドを考慮すると，3 MeV 近傍のエネルギーとなる[10]．

PIXE 分析法には，陽子を 2～3 MeV に加速できる加速器ならばなんでもよく，一般にバンデグラーフなどの静電加速器が用いられている．静電加速器は，エネルギー分解能に優れているため，ラザフォード後方散乱（RBS）を用いた材料の構造解析およびチャネリングビームを用いた結晶構造解析に広く利用されており，同時に PIXE 分析にも併用できる．

サイクロトロンが，現在，陽電子放出核種を用いた機能画像診断用の陽電子放出断層撮影法 PET（position emission tomography）に使用されている．このサイクロトロンで水素分子イオン（H_2^+）を加速してエネルギーを半減させ，PIXE に利用している PET 施設もある[11]．さらに，図 2.5.29 に示すように，超小型サイクロトロン[12]を用いた PIXE 分析装置（3 MeV 陽子ビーム）が開発されている．

(4)　血液分析の例

PIXE 法の感度は，X 線検出器の検出窓（通常 Be 膜）による吸収により，水素，炭素，窒素，酸素に対して非常に低い．しかし，これらの元素を主成分にしている生体試料中の金属元素，重元素に対しては非常に高い．つまり，PIXE 法は生体試料の分析に適しており，PIXE 法が開発された当初から，生命科学への応用研究が盛んに行われた[13]．生体試料の中でも，血液のような試料の分析は，ほんの少量採取して，薄膜上に塗りビームを当てて，PIXE 分析できるので，PIXE 法の開発の初期の頃によく測定された．図 2.5.30 は，健康人の血液を PIXE 分析した X 線スペクトルである．PIXE スペクトルには，Cl，K，Ca，Cr，Fe，Cu，Zn，Br などの元素のピークが検出されているのがわかる．Y は定量分析のために血液に混入されたものである．

血液中の微量金属元素の濃度の変化は，老化および病気と深く関係していることが，これまでの多くの PIXE 分析の結果より分かった．特に，Zn 元素の濃度変化は，健康状態と密接に関係しているようである．図 2.5.31 は，Cu と Zn の濃度比と年代別の相関を調べたものである[14]．データ

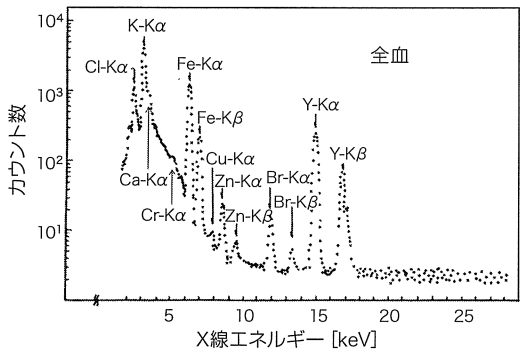


図 2.5.30　健康人の血液の PIXE スペクトル[14]

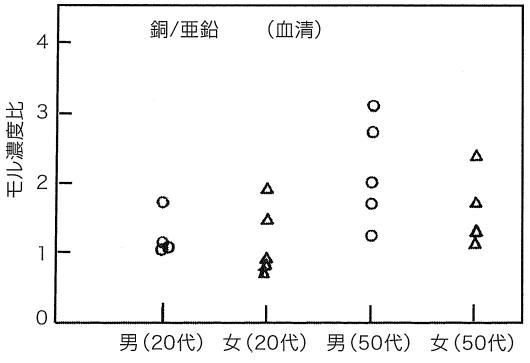


図 2.5.31　健康人の血清中の銅と亜鉛の比の年代の相関

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 263

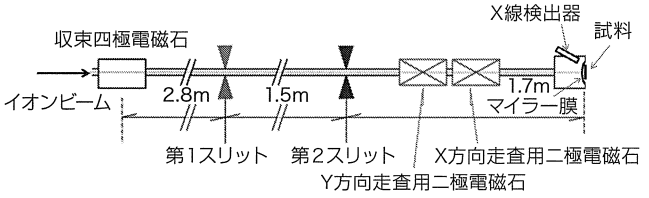


図 2.5.32　サブミリビームシステム

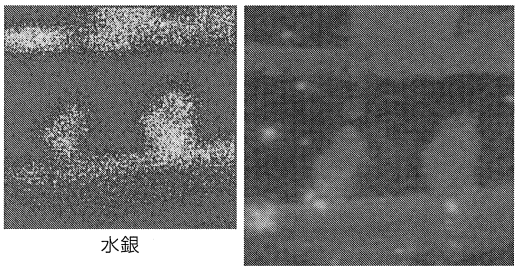


図 2.5.33　仙台城址から出土した漆器の写真（右）と水銀の分布画像（左）

数は少ないが，20代の男女の比は小さい値に集中しているのに対して，50代の男女の比は分散していることがわかる．この比が，「若さ」を反映しているかのように思われる．

(5)　サブミリ PIXE

PIXE 分析法が他の分析法と異なるのは，イオンビームを試料表面上で走査することによって，元素の空間分布が得られることである．図 2.5.32 は，サブミリビームシステムである．二つのスリットでビームをコリメートして試料上に 0.1～0.5 mm のスポットを形成し，ターゲット直前の二極電磁石で左右，上下に数 cm 四方の領域を走査する．サブミリビームは 10 μm 厚のマイラー膜を通して，大気中に置かれた試料に当たる．試料上に発生したX線を検出器で検出すると同時に，それが発生したビームスポットの位置も測定することにより，各元素の空間分布画像が得られる．試料は大気中に置かれているので，試料を真空にさらすことはなく，非破壊で分析できるため考古学試料の分析に最適である[15]．

図 2.5.33 は，仙台城址から発掘された漆器の表面を PIXE 分析した結果，水銀が検出され，その分布が写真の模様と一致していることを示している．

(6)　マイクロ PIXE

さらに，粒子ビームを 1 μm 以下に絞り込んで走査すると，細胞内の元素分布が画像として得られる[16]．

マイクロビームは，通常，静電型加速器からの粒子ビームを 2 極電磁石で曲げて，エネルギーのそろったビームを選び，これを数メートル長の防震台に乗ったマイクロスリット系に入射し，数十 μm 径になったビームを強収束 2 連四極電磁石により試料上で 1 μm 径以下に絞り込む．マイクロビームの走査は，強収束四極電磁石の直後に平行

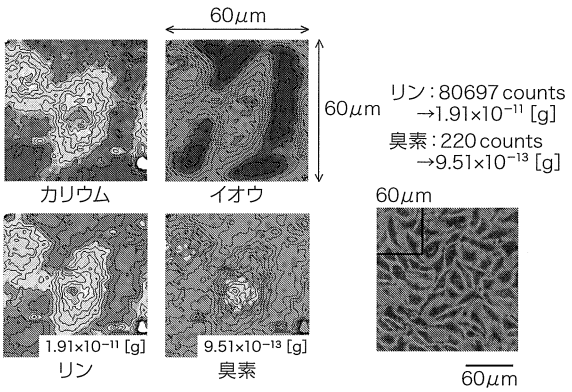


図 2.5.34　マイクロ PIXE カメラでとらえた牛の血管の内皮細胞内の元素分布（2.6 MeV 陽子衝撃，スキャン領域 60 μm×60 μm）

電極板を置き，これに電圧をかけ，試料面上をX軸，Y軸方向に走査する．図 2.5.34 は，日本原子力研究開発機構の TIARA のマイクロ PIXE カメラで撮られた牛の血管の内皮細胞内のカリウム，イオウ，リン，臭素の空間分布を示す[17]．リンが集中している部分は核である．ブロモデキシウリジンは DNA 合成に使われ，核に集積されるので，核の位置を調べるのに用いられる．臭素はブロモデキシウリジンのものであり，核に取り入れられたようすが良く観察できる．

マイクロ PIXE カメラの特徴の一つは，細胞 1 個 1 個を分析できることである．このように，マイクロ PIXE カメラは，細胞内の新陳代謝を元素の画像変化として調べることができ，生物・医学の分野において有用な分析方法である．

【文 献（2.5.6）】

1) S. A. E Johansson and J. L. Cambell: *PIXE. A Novel Technique for Elemental Analysis*, John Wiley & Sons (1988). 石井慶造：「イオンビームによる物質分析・物質改質」，藤本文範・小牧研一郎編，内田老鶴圃，第 1 章第 4 節　PIXE

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 264

p 59～p 89（2000）
2) E. Merzbacher and H. W. Lewis: *Encyclopedia of physics*, Vol. 34, (ed.) S. Flugge p. 166, Springer, Berlin（1958）
3) W. Brandt and G. Lapiki: Phys. Rev. A 23, 1717（1981）
4) H. Paul and J. Sacher: Atomic data and Nuclear data tables 42, 105（1989）
5) D. D. Cohen and M. Harrigan: Atomic data and Nuclear data tables 33, 255（1985）
6) 理科年表
7) W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H. V. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. W. Price and P. Venugopala Rao: Rev. Mod. Phys. 44, 716（1972）
8) J. H. Scofield: Phys. Rev. 179, 9（1969）
9) K. Murozono, K. Ishii, H. Yamazaki, S. Matsuyama, S. Iwasaki: Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B 150, 76（1999）
10) K. ishii and S. Morita: Continuous backgrounds in PIXE, Int. Jour. of PIXE, 1, 1（1990）
11) K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Futatsugawa, S. Hatakeyama, Y. Saitoh, S. Suzuki, H. Orihara: Int. Jour. of PIXE, 3, 325（1992）
12) S. Wakasa, K. Fukuda, T. Takagi and N. Nakanishi: Int. Jour. of PIXE, 3, 329（1993）
13) 石井慶造, 森田　右：Bio-PIXE の現状, Radioisotopes, Vol. 42, 579-589（1993）.
14) S. Hamashima, T. Sato, K. Ohgaki, K. Kubota and T. Matsuzawa: CYRIC Annual Report, p 216（1980）
15) S. Matsuyama, K. Gotoh, K. Ishii, H. Yamazaki, T. Satoh, K. Yamamoto, A. Sugimoto, Y. Tokai, H. Endoh and H. Orihara: Development of a Submilli-PIXE Camera, Int. Jour. of PIXE 8（2&3）, 209-216（1998）
16) 石井慶造：マイクロ PIXE とその応用, 放射線, Vol. 23, No. 1, 53-61（1997）
17) K. Ishii, A. Sugimoto, A. Tanaka, et al.: Elemental analysis of cellular samples by in-air micro-PIXE, Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B 181, 760（2001）

（石井　慶造）

2.5.7　核反応法（NRA）

粒子線と標的原子との核反応を利用して試料中の元素分析を行う方法を核反応法という．高速の粒子線を用いたラザフォード後方散乱法（RBS）や粒子線励起X線放出（PIXE）は，多元素を同時に分析できる方法である．しかし，RBS では基板原子からの連続スペクトルが重畳するため，また PIXE では軽元素の蛍光収率が低いため，軽元素の分析には適していない．これに対して，核反応を利用すると，軽元素を高感度に検出することができる．2次イオン質量分析（SIMS）も軽元素の検出に有効であるが，本質的に破壊測定である SIMS に対して，核反応法は非破壊測定であり，また定量性も高いという特徴がある．核反応法と相補的で有効な分析法として，入射粒子による軽元素の反跳を利用して検出する弾性反跳検出法（2.5.5 項参照）がある．核反応法は，核反応分析法（NRA：nuclear reaction analysis），または核反応検出法（NRD：nuclear reaction detection）と呼ばれる場合もある．

(1)　原子核反応

高エネルギーの入射粒子 a と標的粒子 A との散乱を考える（図 2.5.35）．入射粒子が標的粒子に近づくと，正電荷を持つ原子核同士の間にはクーロン斥力が働き，入射エネルギーが低い場合に，a はラザフォード散乱される．しかし，a のエネルギーが十分に高く，核力が到達する距離（$\sim 10^{-14}$m）にまで二つの原子核が近づくと，原子核同士が反応し核反応を起こす．反応の結果，b 粒子が放出され，B 粒子が残留核として生じる a+A → b+B の反応を A(a, b)B と表す．複数の粒子 b_1 と b_2 が放出されるときは，$A(a, b_1b_2)B$ と表す．核反応が起こるためには，クーロン斥力の障壁を乗り越え，原子核同士が近づく必要がある．クーロン斥力は，原子番号に比例して大きくなるため，通常利用されるエネルギー領域では軽元素同士でのみ核反応は起こり，重元素では起こらない．このため，核反応法は軽元素の検出に利用される．入射粒子は，水素(p)，重水素(d)，He(α) が利用される場合が多い．原子核反応は，反応の断面積と Q 値で特徴づけられる．反応前後の静止エネルギーの差を反応の Q 値と呼び，$Q>0$ ならば発熱反応，$Q<0$ では吸熱反応である．

原子核は，核力を媒介として陽子と中性子から構成され，原子内の電子の場合と同様に，核力ポテンシャルのもとで束縛準位は量子化されている．$^{15}N(p, \alpha\gamma)^{12}C$ を例に示す．この反応では，^{15}N と p から一時的に複合核 ^{16}O が形成される．^{16}O 原子核の励起準位の一部を，$^{15}N+p$ と $^{12}C+\alpha$ の静止エネルギーとともに，図 2.5.36 に示す．^{16}O 原子核は比較的安定な核種で，$^{15}N+p$ と $^{12}C+\alpha$ の静止エネルギーは，それぞれおよそ 12 MeV と 7 MeV 高い．この差がこの核反応の Q 値であり，発熱反応であることがわかる．核反応の断面積 $\sigma(E)$ は，入射粒子のエネルギー E とともに緩や



図 2.5.35　A(a,b)B 核反応の模式図

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 265

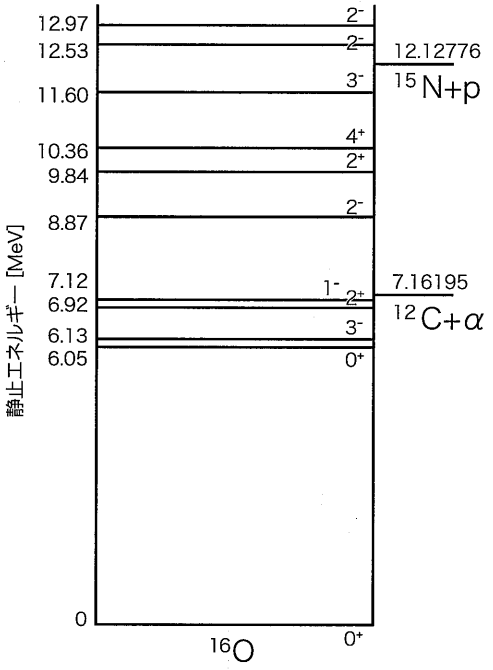


図 2.5.36　^{16}O 原子核の核準位

かに変化する成分と，特定のエネルギー E_R で共鳴的に増大する成分がある．^{15}N(p,$\alpha\gamma$)^{12}C の場合，^{15}N+p より上 0.40 MeV と 0.84 MeV に励起準位が存在する．重心系での運動エネルギーがこの準位に共鳴するとき，断面積は極大を持ち，次式に示す共鳴幅 Γ のローレンツ関数で表される．

$$\sigma(E)=\sigma_0\frac{\Gamma^2/4}{(E-E_R)^2+\Gamma^2/4} \qquad (2.5.48)$$

励起準位のエネルギーやその対称性（スピン，パリティ）などは Table of Isotopes に示されている[1]．^{15}N(p,$\alpha\gamma$)^{12}C の場合，^{16}O 共鳴準位から ^{12}C 基底状態への遷移が対称性から禁制のため，一度 ^{12}C 励起準位に遷移し，その後輻射遷移により γ 線放出する．

核反応を利用して軽元素の分析を行うためには，反応の閾値以上のエネルギーを持つ入射粒子 a を試料に照射し，反応に伴って放出される粒子 b を検出する．検出上の理由から，b が γ 線の場合を粒子-γ 反応，b が粒子の場合を粒子-粒子反応と呼び，分けて考えられることが多い．反応断面積が共鳴を持たない非共鳴反応の場合は，複数の元素を同時に検出することができるが，共鳴反応の場合は特定の元素にのみ感度のある測定方法である．

(2)　核反応法の実験

核反応検出を行うためには，イオン加速器，散乱真空槽，検出器が必要である．必要とされる入射イオンのエネルギーは 0.2～10 MeV であり，加速器としてはバンデグラフ型加速器が利用されることが多い．検出器としては，p や α などの粒子を測定するために表面障壁型半導体検出器が，γ 線を検出するために Ge 半導体検出器か NaI(Tl) や $Bi_4Ge_3O_{12}$ などのシンチレータに光電子増倍管を組み合わせたものが利用される．いずれもエネルギー分散型の検出器であり，出力パルスを波高分析することでスペクトルを得ることができる．γ 線を測定する場合は，検出器は真空槽の外に設置できる．半導体検出器は真空槽内に設置する必要があり，このとき低エネルギーの散乱粒子を取り除くため，検出器直前にマイラー膜等の吸収体を置く工夫がなされる．核反応の断面積は原子核の性質で決まり，元素の化学状態には依存しない．このため注目する元素の濃度が既知の標準試料を準備することで，濃度の絶対値を決定できる．

(3)　元素位置の同定

(a) 深さ分布測定

共鳴核反応の場合は，共鳴を利用することで，非共鳴核反応の粒子－粒子反応の場合は，放出粒子のエネルギー分布を測定することで，深さ分布測定が可能になる．

図 2.5.37 に示すように，粒子 a が試料に角度 θ_{in} で入射し，深さ z で核反応を起こした後，θ_{out} 方向で放出粒子 b が測定される場合を考える．粒子 a の深さ z でのエネルギー $E_a(z)$ は，阻止能 S_a を用いて次式で表される．

$$E_a(z)=E_a(0)-\int_0^{\frac{z}{\cos\theta_{in}}}S_a\,dz \qquad (2.5.49)$$

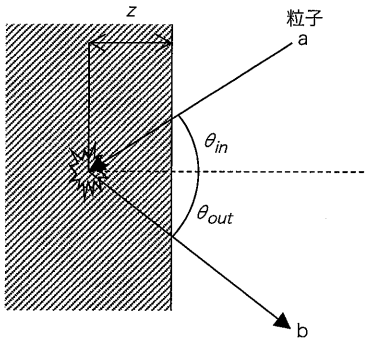


図 2.5.37　試料中深さ z で核反応が起こった場合の模式図

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 266

一方，深さ z で発生した粒子 b が試料外へ放出された時のエネルギー $E_b(z)$ は，b の阻止能 S_b と反応直後の粒子 b のエネルギー $E_b[E_a(z)]$ を用いて次式で表される．

$$E_b(z)=E_b[E_a(z)]-\int_0^{\frac{z}{\cos\theta_{out}}} S_b\,dz \qquad (2.5.50)$$

S_a，S_b はエネルギーの関数であるが，表面から浅い領域を考えるときは物質固有の一定値とみなして解析することができる．

① 共鳴反応の場合

入射イオンビームのエネルギー $E_a(z)$ が，核反応の共鳴エネルギー E_R と一致する深さ z で核反応が起こる．したがって a の入射エネルギー $E_a(0)$ を変えて放出粒子 b の強度を測定すると，粒子 A の深さ分布が得られる．深さ分解能は，おもに反応の共鳴幅と a 粒子の阻止能の比で決まるが，そのほかにビームのエネルギー幅，試料中を a が進む際に受けるエネルギー広がり（ストラグリング），水素原子では振動に伴うドップラー幅が影響するので，注意を要する．また，共鳴からはずれた場合も非共鳴の反応断面積があるため，定量分析には注意が必要である．測定できる深さ領域は，入射ビームのエネルギーが次の共鳴エネルギーに到達するまでの間に限られる．次項(4)-(a)に例を示す．

② 非共鳴反応の場合

深さ z では，そのときのエネルギー $E_a(z)$ に応じた断面積で核反応が起こる．反応断面積がエネルギーに依存しない領域を選ぶと，注目する深さ全域において核反応が起こることになる．放出粒子のエネルギーは式(2.5.50)で表されるため，そのエネルギーから深さ分布を求めることが可能になる．

(b) 格子間位置の決定

チャネリングを利用すると結晶格子での元素の存在位置を決定することができる．入射ビームの方向がチャネリング条件に一致するとき，試料からの散乱収量が減少する．二つの検出器を設置し，一方でチャネリングを観測すると同時に，もう一つの検出器で核反応の測定を行うと，侵入した原子がチャネリング軸の中に存在するとき，チャネリングディップと同時に反応収量が増大することになる．いくつかの結晶軸について測定することで，着目する軽元素の結晶内での位置を測定することができ，金属中や金属表面に吸着した水素の位置決定に応用されている．

表 2.5.2　代表的な粒子−γ 共鳴核反応の共鳴エネルギー（E_R），共鳴幅（Γ），共鳴エネルギーでの断面積（σ_0）と放出 γ 線のエネルギー（E_γ）

核反応	E_R[MeV]	Γ[keV]	σ_0[mb]	E_γ[MeV]
^{1}H(^{15}N, $\alpha\gamma$)^{12}C	6.385	1.8	1650	4.43
^{1}H(^{15}N, $\alpha\gamma$)^{12}C	13.35	25.4	1050	4.43
^{1}H(^{19}F, $\alpha\gamma$)^{16}O	6.418	44	88	6.13
^{1}H(^{19}F, $\alpha\gamma$)^{16}O	16.44	86	440	6.13
^{7}Li (p, γ)^{8}Be	0.441	10	6	17.65, 14.75
^{15}N (p, $\alpha\gamma$)^{12}C	0.429	0.12	300	4.43
^{19}F (p, $\alpha\gamma$)^{16}O	0.341	2.4	102	6.13

(4) 代表的な核反応

(a) 粒子-γ 反応

γ 線を放出する代表的な共鳴核反応を，表 2.5.2 に示す[2),3)]．断面積も比較的大きく，また共鳴幅も狭いことから，^{7}Li，^{15}N，^{19}F と p との核反応およびその逆反応が用いられる．これらの反応は H の測定に利用できるのが特徴である[4)]．図 2.5.38 に，^{1}H(^{15}N, $\alpha\gamma$)^{12}C を利用して，水素を検出した測定結果の例を示す．試料は，Si 表面に 16 nm の SiO_2 を成長させたものである．^{15}N のエネルギーが，6.385 MeV と 6.43 MeV とに強度の極大が見られ，それぞれ試料表面に吸着した水素と SiO_2/Si 界面の近傍に存在する水素に相当する．測定感度は，面密度で $<10^{13}$/cm^2，バルク密度で $<10^{19}$/cm^3 である．またこの反応は表 2.5.2 に見られるように 13.35 MeV に二つ目の共鳴が存在するため，測定できる深さは 1〜2 μm となる．

入射粒子のエネルギーが高くなると非共鳴の粒子−γ 反応が起こり，この場合試料中の元素組成を反映した γ 線スペクトルが観測される．これを利用して組成分析する方法は，PIXE になぞらえて粒子線誘起 γ 線放出（PIGE：particle induced gamma-ray emission）と呼ばれる．通常入射粒子としては p または α が用いられる．α 粒子で励起したときの典型的な γ 線のエネルギーを，表 2.5.3 に示す[2),3)]．γ 線放出は，図 2.5.36 に示したような原子核準位間の脱励起に起因するため，通常放出 γ 線の線幅は狭い．しかしドップラー効果や短寿命の励起準位が関与する場合，線幅が広くなることがある．元素によって，複数のエネルギーの γ 線が放出される場合は元素の同定が容易だが，1 本の γ 線しかない場合は，線幅の広さも元素同定の助けとなる．検出限界は元素ごとに異なり，典型的には 10〜100 ppm である．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 267

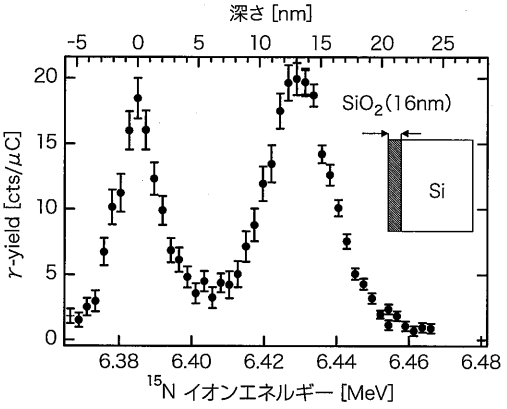


図 2.5.38　$^{1}H(^{15}N, \alpha\gamma)^{12}C$ を利用して SiO_2(16 nm)/Si の H を測定した例

表 2.5.3　α との非共鳴核反応で放出される γ 線のエネルギー（E_γ）

標的核種	E_γ [keV]	標的核種	E_γ [keV]
^{7}Li	478	^{19}F	197, 1275
^{10}B	3854, 3684	^{23}Na	440, 1809
^{14}N	871	^{27}Al	2235
^{18}O	351		

(b) 粒子-粒子反応

粒子-粒子反応では，反応の断面積だけでなく Q 値の大きな反応が利用される．Q 値の大きな反応では，放出粒子のエネルギーが大きい．このためラザフォード散乱で散乱された粒子を吸収体で取り除くと，着目した核反応に起因する粒子だけ選択的，かつ高感度に測定することが可能になる．入射粒子としては p, α, d が利用され，特に d は静止質量が大きいため，多くの反応で Q 値が大きくなる．**表 2.5.4** に，代表的な共鳴/非共鳴の粒子-粒子反応を示す[2),3)]．水素の同位体である D の測定には，$^{2}D(^{3}He,p)^{4}He$ が用いられ，深さ分解能は数百 nm である．

入射エネルギーが，p では 0.5 MeV，α では 2 MeV 程度を超えると，原子核の励起準位に共鳴した共鳴弾性散乱が起こることがある．弾性散乱であるため散乱後のエネルギーはラザフォード散乱と同じであるが，微分散乱断面積がラザフォード散乱の断面積に比べて大きくなり，通常の RBS では困難な軽元素の検出が可能になる．検出の原理は RBS と同じであるが，散乱粒子のエネルギー分析だけでなく，共鳴を利用した深さ分析も可能になる．この検出法は，非ラザフォード共鳴弾性後方散乱分光法（non-Rutherford elastic resonance backscattering）と呼ばれる．さまざまな標的原子に対して，p, α に対する非ラザフォード弾性散乱断面積が測定されている．この代表的な例としては，$^{12}C(p, p)^{12}C$ (E_R=1.73 MeV)，$^{16}O(p, p)^{16}O$ (E_R=3.47 MeV)，$^{12}C(\alpha, \alpha)^{12}C$ (E_R=4.27, 5.72 MeV) などがあり，いずれもラザフォード散乱の 50～100 倍の断面積を持つ．ただし，微分散乱断面積は入射粒子のエネルギーと散乱角に依存するため，定量的な分析を行うためには注意が必要である．

表 2.5.4　代表的な粒子－粒子核反応の共鳴エネルギー（E_R）と Q 値．－は非共鳴反応を表す

核反応	E_R [MeV]	Q 値 [MeV]
$^{2}D(^{3}He, p)^{4}He$	0.64	18.352
$^{11}B(p, \alpha)^{8}Be$	0.65, 2.6	8.582
$^{18}O(p, \alpha)^{15}N$	0.629	3.9804
$^{2}D(d, p)^{3}T$	－	4.033
$^{6}Li(d, \alpha)^{4}He$	－	22.374
$^{7}Li(p, \alpha)^{4}He$	－	17.347
$^{12}C(d, p)^{13}C$	－	2.722
$^{14}N(d, \alpha)^{12}C$	－	13.574
$^{14}N(d, p)^{12}C$	－	8.61
$^{16}O(d, p)^{17}O$	－	1.917

【文 献（2.5.7）】

1) R. B. Firestone, C. M. Baglin: Table of isotopes 8 th ed., Wiley, New York (1999)
2) J. W. Nayer and E. Rimini: *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, eds. Academic Press, New York (1977)
3) J. R. Tesmer and M. Nastasi: *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, eds, Materials Research Society, Pittsburgh (1995)
4) 福谷克之，Markus Wilde: 固体物理 41, 719 (2006)

（福谷　克之）

2.5.8　ヘリウムイオン顕微鏡（HIM）

Heイオン顕微鏡（HIM：helium ion microscope）は，He ガスをイオン化（He^+）して 10～50 keV 程度のエネルギーを与え，静電レンズにより 0.35 nm 以下に集束し，試料に走査照射する．これにより試料から発生する 2 次電子や反射イオン，フォトンなどを検出し，映像化する[1)]．応用分野（試料）によっては，走査電子顕微鏡（SEM：scanning electron microscope）を超える超分解能での観察機能を持つ．Ga^+ による集束イオンビーム

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 268

装置（FIB：focused ion beam）は，SEMとは異なる利点を有しているが[2]，HIMは微細化の点でGa-FIBを超えるナノ加工の能力を有している．また，1次ビームがHe^+イオンであり，試料近傍に電子線シャワー（e-）することにより，完全に中和することができるので，絶縁物の観察に有利である．

HIMでは，光源に電界電離型イオン源（GFIS：gas field ion source）が用いられている．H_2やHeなど希ガスを光源とした露光装置や加工機の開発は，液体金属イオン源と同時期に1970年代から国の内外で研究が始められた[3),4)]．しかし，安定度などの問題をクリアできず，電子ビームを超える装置にはならなかった．2006年に，米国のベンチャーALIS社（現Carl Zeiss社）が諸問題を解決し，開発（製品名ORION）に成功した．ここでは本装置を例に解説する（**図2.5.39**）．HIMのイオン光学系は，Ga^+のFIB装置に類似し，2次電子検出器はSEM用のものと同じである．イオン源チップは1000 h以上の寿命があると言われているが，放電などにより先端形状が変化する場合がある．この場合，自動化された手順により真空中で整形，再生する．加速電圧が10～35 kV，ビーム電流が10^{-15}A～0.1 nAの範囲で使用されるが，ビーム径を0.35 nm以下に絞ることが可能である[5)]．

(1)　イオン源

イオンを利用した顕微鏡には，Müller，Tsong[6)]，宝野[7)]らの電界イオン顕微鏡（FIM：field ion microscope）と，それに続くatom probeの精力的な研究がある．FIMは，試料（金属）先端を数十nmにとがらせ，超高真空中に置き，数十Kに冷却し，ここにHe，Neなどの結像ガスを10^{-3} Pa程度導入する．試料と対向する電極の間に電界をかけて制御すると，試料に吸着したガスや表層近傍のガスは，電界によるイオン化（FI：field ionization）により，ビームとして，対向電極に向かって加速される．対向する電極を位置敏感検出器（MCP：micro channel plate）とすれば，試料先端の形状（原子配列）を拡大し，投影できる．これにより，人類が初めて原子構造を観察した装置として有名である．atom probeはFIMと同様の構造を有するが，結像ガスを流さず，高電界による脱離現象（FE：field evaporation）によって，試料の構成原子（分子）を引き出し，質量分析や二次元像，三次元像としている．このFIがHeビームをエミッションする原理であり，先端チップの整形にはFEの技術が使用されている．

Wardらは[8)]，タングステンなど金属の(111)面を電解研磨し先端半径が50～100 nmの回転対称な円錐形を作り，その頂点にFEにより3原子で終端するナノ構造を持ったエミッタチップを開発した．このチップを超高真空中で冷却し，Heガスを供給し対向電極との間に高電圧を印加しチップ尖端の電界強度を数V/Åに調整する．これによりチップ先端に向かって電位勾配が徐々に高まる．冷却された雰囲気の中でHe原子は，熱エネルギーを失いながら分極し，ホッピングしながら電界の強い先端方向に向かって引張られる．チップ先端の電界強度がHeの電界電離に必要な電界強度を超えると，Heは連続ビームとして引き出される．

これらのV-I特性は，**図2.5.40**にエミッションパターンとともに示されている．図に示すように，引出電圧を徐々に上昇させると，ビーム電流は徐々に増加し最大値（BIV：best imaging voltage）となる．その後電圧を上げても徐々に減少する．この原因は，電界強度が強くなるとチップ先端のみならず，その周辺からもエミッションが始まり，先端に供給できるHeガスが減少することと推定される．このBIVでは，チップ先端の3個の原子からそれぞれエミッションされ，3本のビームが数度の開き角を持って発生する．そのうちの1本をアパーチャにより選択し，使用する．単原子から発生するHeビームは，仮想光源径が

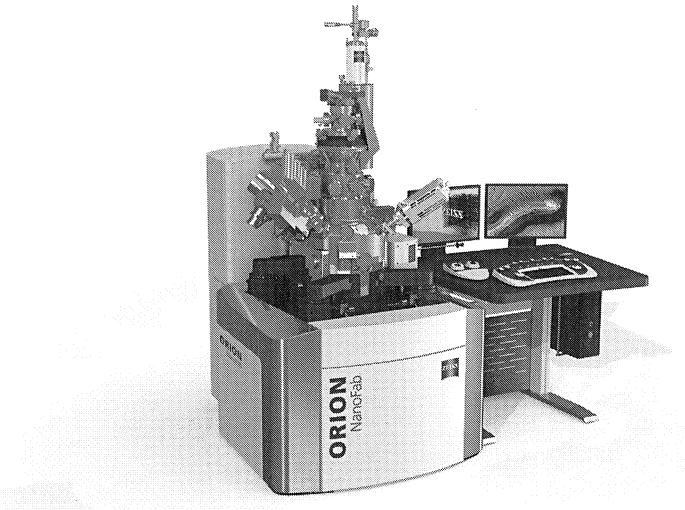


図2.5.39　装置外観（Carl Zeiss ORION）

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 269

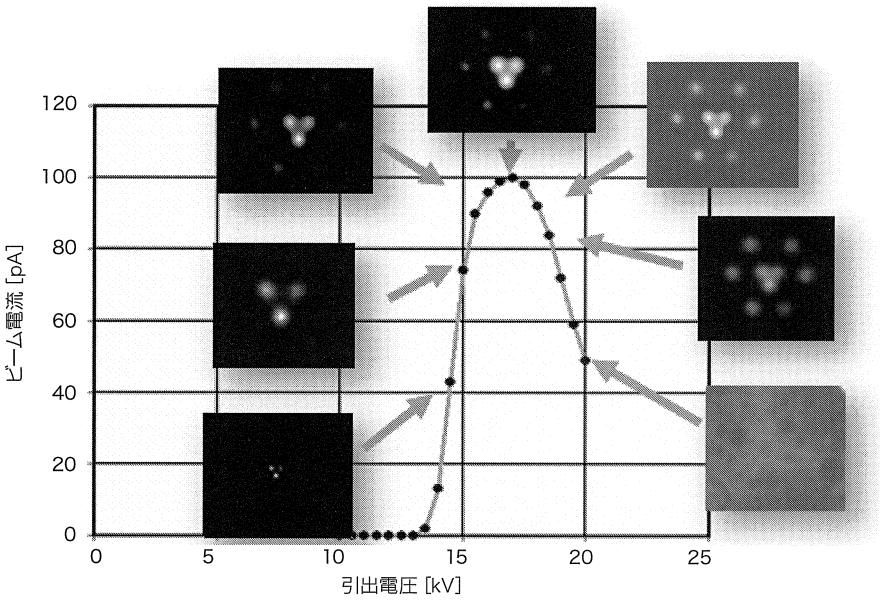


図 2.5.40　引出電圧とビーム電流の特性

0.25 nm，輝度 4×10^{9} A/cm^{2}sr，エネルギー拡がり $\Delta E/E\sim2\times10^{-5}$ 程度となり，高輝度で細い集束ビームを得るのに有利になっている．

(2)　イオン光学系

装置の構成を図 2.5.41 に示す．集束光学系は，2段の静電レンズと，非点補正，静電偏向電極，および穴径の異なる複数個の絞りより構成されている．通常の SEM では光学系の縮小率が数百分の1であるが，前項で説明した光源の大きさが十分小さいので1～1/10程度で，プローブ電流を制御するコンデンサレンズと試料面に焦点を合わせる対物レンズの単純な構成となり，外乱が無ければ，作動距離（WD：working distance）を長くしても十分な分解能が得られ，焦点深度の深い像観察が可能である．またイオンビームは電子ビームに比べてドブロイ波長が短いことから，回折収差によるビーム径への影響が軽減される．ちなみに，30 keV 電子線の波長は 7 pm であり，He の場合は 0.08 pm 程度になる．

(3)　2次電子と反射イオン検出

2次電子（SE：secondary electron）には，1次ビーム照射領域から発生するもの（SE 1）と背面散乱原子による照射領域近傍から環状に発生する2次電子（SE 2）がある．SE 1 と SE 2 は明確に分離しにくいことから，像分解能に影響を与える．He ビームは，Si などの軽い元素で構成されている試料には深く侵入する．試料の深い領域で発生した2次電子は試料中にトラップされ，SE 2 として検出されないので見かけ上分解能が向上する．また1次イオンが照射された試料面から後方

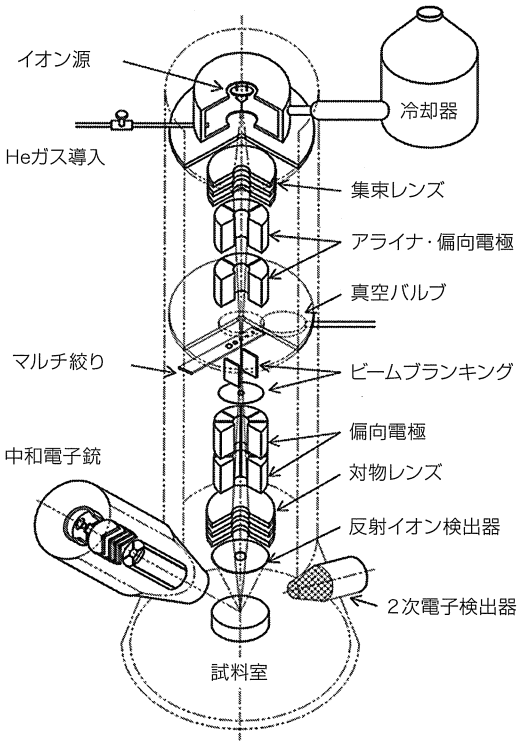


図 2.5.41　HIM 光学系と検出器の基本構成

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 270

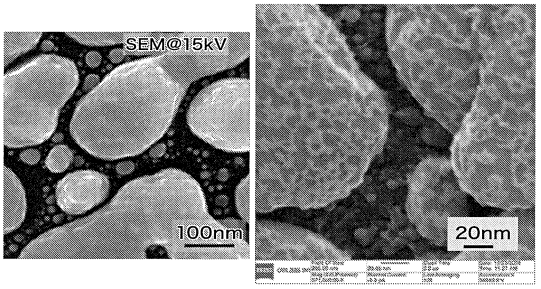
散乱されたイオン（BSI：backscattered ion）の強度は原子番号の2乗に比例し，凹凸情報の少ない組成像が得られる．これら2組の検出器が標準装備されている．

(4)　応用例

(a) 高分解能観察

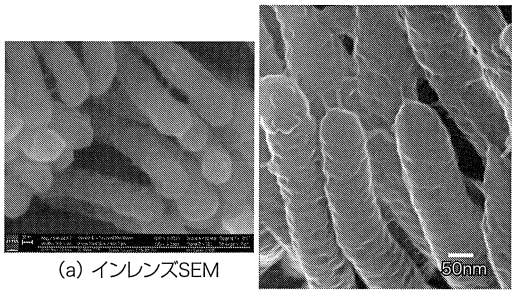
図2.5.42に，炭素蒸着した金粒子の2次電子像を示す．FOV（field of view）400 nm，加速電圧32 kV，WD 3.9 mm，ビーム電流は0.1 pA程度の条件で撮影した．この2次電子像の輝度のエッジ部分の立上りの25% から75% を測定した値をビーム径と定義すると，0.35 nm以下となる．

図2.5.43は，生物試料で，内耳の毛包の束（bundles of hair follicles of the inner ear）を無蒸着で撮影し，SEM像と比較している．冒頭述べたように，HIMの場合1次ビームが正電荷イオンであるので，負電荷である電子ビームを試料に照射すると完全に中和でき，接地電位に固定される．この機能によりチャージアップの影響する絶縁物試料観察時に，SEMより高分解能像が得られる場合がある．



(a) SEM(加速電圧15kV)　(b) HIM(加速電圧30kV, 分解能, 0.35nm)

図2.5.42　C蒸着した金粒子



(a) インレンズSEM　(b) HIM

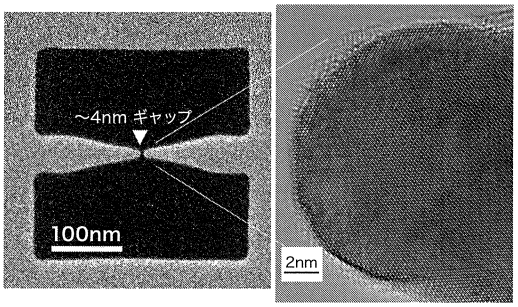
図2.5.43　生物試料（内耳の毛包の束）の無蒸着撮影

(b) イオンビーム加工

電子に比較し質量の重いイオンを試料に照射するとスパッタリングが生じる．現在汎用に使用されているFIB装置でのGa^+を30 keVでAuに照射すると，スパッタ収率は12.8 atoms/ionであるが，He^+の場合は0.107 atoms/ionとなる．またビーム径は，Ga^+では数μmでありHIMでは数nmである．これらのことから，μmオーダーの加工はGa-FIBを使用した方が加工時間が短縮できる．HIMではnmオーダーの体積の加工に利点がある．

図2.5.44の試料はplasmonics研究素子であり，100 nmの厚さのAu薄膜に，HIMで4 nmのギャップを作製したものである．その結果をTEM観察したところ，Au(111)の格子縞を観察でき，これは試料ダメージを最小限にして加工できたことを示している．

HIMは0.35 nm以下のビーム径により試料走査することにより，超高分解能観察やスパッタリングによるイオンビーム加工ができる．応用面では最近新素材として注目されているグラフェン（単層炭素原子シート）の観察や加工ができることから注目されている．図2.5.43に示したようなライフサイエンス関連試料や，生物試料の無蒸着，高分解能観察にも特に有効である．またラザフォードバックスキャッタ法による元素分析や，反応ガスによるエッチングや膜堆積技術が開発されている．最近はHeより質量の大きいNeビームによる加工技術も発表されている[9]．この技術は，Ga-FIBとHIMの中間を埋める技術として期待される．



(a)　(b)

図2.5.44　(a) HIMによる厚さ100 nmAuの加工，(b) 加工部分のTEM観察 Au(111)

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 271

【文 献（2.5.8）】

1) B. W. Ward, J. A. Notte, N. P. Economou : "Helium Ion Microscope : A new tool for nanoscale microscopy and metrology", J. Vac. Sci. Technol. B 24(6), 2871-2874 (2006)
2) 足立達哉："FIB装置とその応用" 電子顕微鏡, Vol.30. 3, 237-244 (1996)
3) J. H. Orloff, L. W. Swanson : "Study of a field-ionization source for microprobe applications", J. Vac. Sci. Technol. Vol.12, No.6 (1975)
4) K. Horiuchi, T. Itakura and Ishikawa : "Fine pattern lithography using helium field ion source", J. Vac. Sci. Technol. B 6(1), 242-244 (1988)
5) 足立達哉："ヘリウムイオン顕微鏡法とその故障解析への応用", LSIテスティングハンドブック, 434-436, オーム社 (2008)
6) E. W. Müller and T. T. Tsong : "Field Ion Microscopy-Principles and Applications", American Elsevier, New York (1969)
7) 宝野和博："先端ナノヘテロ金属組織解析手法 第15,16,17回", 金属 Vol.73, No.7(679-686), No.8(787-792), No.9 (885-891) (2003)
8) 米国特許公開公報 US 2007/0051900 A 1
9) R. Livengood, S. Tan, J. Nott, S. McVey, F. Rahman : "The neon gas field ion source－a first characterization of neon nanomachining properties", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 645, 136-140 (2011)

（足立　達哉）

2.5.9　アトムプローブ電界イオン顕微鏡

鋭利な先端を持つ試料に電圧を印加すると，先端近傍に強い電界が生じる．この電界によって，電子あるいはイオンが生成して放射される現象は電子源，イオン源として利用されている（1.1節「プローブ源」参照）．

アトムプローブ（AP：atom probe）とは，試料から放出されたイオン種を質量分析によって逐一検出同定する手法であり，1967年にMüllerらによって開発された．これに先立って，Müllerは，電界による電子放射を用いた電界放出顕微鏡（FEM：field emission microscope，1936年），電界イオン顕微鏡（FIM：field ion microscope，1951年）を発明し（図2.5.45(a)），その後1955年に，FIMによって人類は初めて原子を直接見ることができるようになった．APは原理，装置の構成からもFEM，FIMと関連が深いため，本項ではFEM，FIMを含めて解説する[2)~4)]．Müllerとその共同研究者によるFEMからAPに至る開発の経緯については，本項の参考文献1)を参照されたい．

(1)　原理

(a) 鋭利な試料の先端に生じる電界

まずFEM/FIMの顕微鏡としての性質を確認するために，試料先端に生じる電界に注目する．ここで，図2.5.45(b)に示すように，試料の先端を蛍光スクリーンに投影している状態を同芯球殻に見立てることにする．内側の球殻は試料先端であり，外側の球殻はスクリーン，すなわち　接地された対向電極である．電極それぞれの半径をr，xとし，中心から距離Xの点の電界を$F(X)$とする．このとき，$r \ll x$，$x \to \infty$であるなら，試料電極表面（$X \fallingdotseq r$）では$F(r)$と試料の電位Vの関係は次のようになる．

$$F(r) = \frac{r}{X^2} V \Rightarrow \frac{V}{r}$$

実際の試料では $F(r) = \dfrac{V}{\beta r}$　　(2.5.51)

実際の試料は宙に浮いた球殻ではなく，支持部から突き出した針状なので，係数β（~5）によって試料先端の電界の強さを補正する．最終的に，鋭利な針状試料が周囲から十分離れた空間に保持されていれば，その先端には，先端半径に反比例して大きな電界が発生することになる．この電界

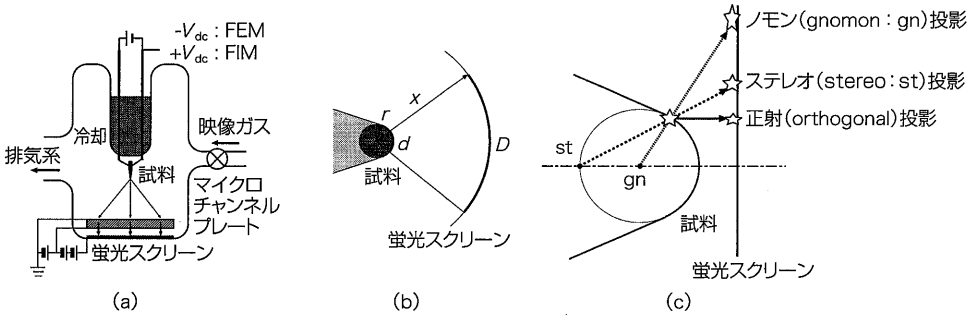


図2.5.45　(a) FEM，FIMの概念図，(b) 試料先端とスクリーンを同芯球殻に見立てたときの拡大投影像，(c) 試料先端の半球面をスクリーンへ投影する三つの様式

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 272

が電界電子放出，電界イオン化，電界蒸発のもとになっている．

(b) 電界電子放出 (field electron emission)

① 電界電子放出

電界電子放出は，強電界によって試料表面から外部に向けて電子がトンネルし，放射される現象である．常温では物質中の自由電子の熱運動エネルギーが非常に小さく，自由電子はポテンシャル障壁によって物質の中に閉じ込められているために，固体表面から電子が放出される頻度は非常に低い．ポテンシャル障壁の高さ（井戸の深さ）を仕事関数ϕで表す．ϕの値は，多くの遷移金属において4～5 eVであり，タングステンでは4.6 eV，最も大きい白金では5.7 eV程度である．

図2.5.46は，試料のポテンシャルダイアグラムを示す．破線は試料に電圧がかかっていないときの鏡像力ポテンシャルである．試料に負の電位を印加して表面に電界（点線）をかけると，ポテンシャル障壁の高さが電界Fにより$-eFx$だけ引き下げられる．ここで，xは表面からの距離，eは電子の電荷である．また，ポテンシャル障壁の幅（厚さ）はポテンシャルとフェルミレベルE_Fが一致する場所までの距離である．

ポテンシャル障壁の幅が充分狭くなると，電子がポテンシャル障壁を通り抜けるようになり，トンネルした電子は電界による力を受けて試料から飛び去る．この現象を電界電子放出と呼ぶ．

針状試料の先端での電界Fは，式(2.5.51)によれば先端の半径がr=100 nm, β=5において負電圧−2500 Vを印加すると−5 V/nmとなる．つまり図2.5.46のx=1 nmの位置でのポテンシャルが−5 eVまで下がることになり，仕事関数ϕ=5.0 eVのとき電子は厚さが1.0 nmの障壁をトンネルすればよいことになる．

② 電界放出のI−V特性とSKチャート

試料に流れる電流が電界放出によるものである

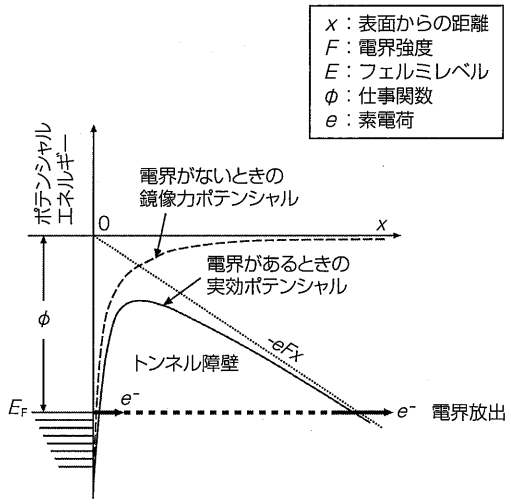


図2.5.46　電界電子放出のポテンシャル図

かどうかは，電流の印加電圧依存性を測定することで判断できる．FowlerとNordheimによれば，原子レベルで清浄な表面から電界放出が起きる時，電流密度J[A/m^2]と電界F[V/m]，仕事関数ϕ[eV]の間には，次の関係が成り立つ[5),6)]．

$$J \approx 9.62\times10^{12}\times\frac{F^2}{\phi}\exp\left(\frac{-6.83\times10^9\phi^{\frac{3}{2}}}{F}\right)[\mathrm{A/m^2}] \tag{2.5.52}$$

試料表面のうちで電界放出に寄与している面積をS，測定される電流をIとすれば，$J=I/S$となる．これと式(2.5.51)を上の式に代入し，両辺の対数をとる．

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)\approx\ln\left(\frac{9.62\times10^{12}S}{\phi\beta^2r^2}\right)-6.83\times10^9\times\frac{\phi^{\frac{3}{2}}\beta r}{V} \tag{2.5.53}$$

この式に基づいて縦軸に$\ln(I/V^2)$を，横軸に$1/V$をそれぞれプロットしたものはFNプロットと呼ばれ，**図2.5.47**(a)の左側のように，$1/V$と$\ln(I/V^2)$が直線的な関係にあるようなI−V特性

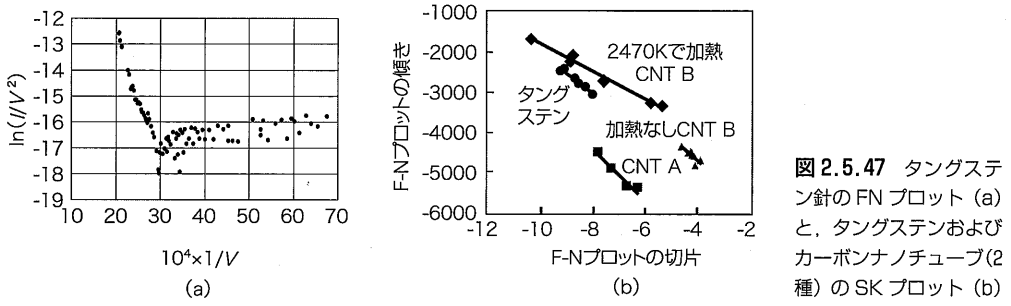
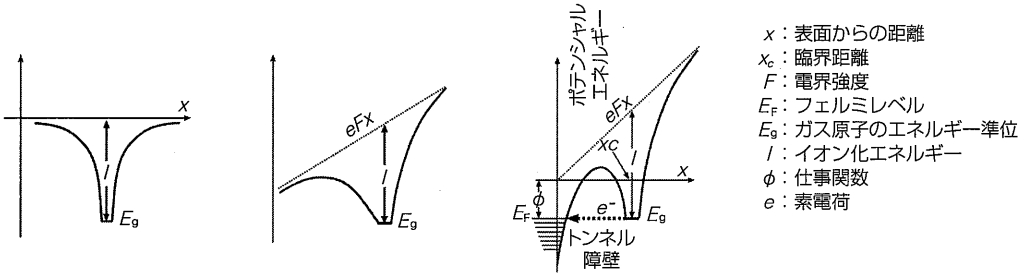


図2.5.47　タングステン針のFNプロット(a)と，タングステンおよびカーボンナノチューブ(2種)のSKプロット(b)

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 273



(a)自由空間での単一原子のポテンシャル図　(b)均一な電界中に置かれた単一原子のポテンシャル図　(c)金属表面近傍で高電界中に置かれた単一原子のポテンシャル図

図 2.5.48　映像ガス原子の電界イオン化のポテンシャル図

が得られたときは，電界放出が起きていることがわかる．

しかし，非金属試料の場合，金属試料と違って試料のマクロな形状から r を見積もることは困難である．そこで，FN プロットの切片（intercept）を横軸に，傾き（slope）を縦軸に取ってプロットする．

$$\text{傾き}=-6.83\times10^{9}\times\phi^{\frac{3}{2}}\beta r \qquad (2.5.54)$$

$$\text{切片}=\ln\left(\frac{9.62\times10^{12}S}{\phi\beta^{2}r^{2}}\right) \qquad (2.5.55)$$

このプロットは切片－傾きチャート（SK chart）と呼ばれる[7]．SK チャートでは，仕事関数の小さいものは右上に，大きいものは左下にプロットされ，電界放出面積の広いものは左上に，狭いものは右下にプロットされる．図 2.5.47(b)のように，同一材料について複数の試料を作製し，I-V 測定を行って SK チャートを作成すれば，試料ごとに電界放出面積は変化しても，仕事関数が等しければ，測定点は SK チャート上で 1 列に並ぶことになる．

(c) 電界イオン化（field ionization）

電界イオン化とは，正電圧が印加された導体近傍で，ガス原子から導体へ電子がトンネルし，ガス原子がイオン化される現象である．電界イオン化も電界電子放射の場合と同様に，外部とのエネルギー授受のない極めて静的なイオン化であることが特徴である．

図 2.5.48(a)に示すように，自由空間でのガス原子の電子は，イオン化エネルギー I の高さの障壁で閉じ込められており，I は希ガス原子では 10 eV を超える．すなわち，金属内のフェルミ準位 E_F よりも，希ガス原子内の電子のエネルギー順位 E_g のほうがかなり低いために，希ガス原子から導体表面への電子の移動は起こらない．ここで，図 2.5.48(b)に示すように，試料に正の高電圧を印加して試料先端に強電界 F を発生させると，その近傍を通過したガス原子は分極して試料に引きつけられる．同時に試料表面から x の距離にあるガス原子の電子のエネルギー準位 E_g は電界 F により eFx だけ引き上げられる．ここで，図 2.5.48(c)のように，e の電荷が試料表面から x_i の距離にある場合，試料表面から距離 x の位置のポテンシャルは次のように表される（図(c)では x_i を臨界距離 x_c で表示している）．

$$V(x)=-\frac{e^{2}}{x_i-x}+eFx-\frac{e^{2}}{4x}+\frac{e^{2}}{x_i+x} \qquad (2.5.56)$$

ここで，第 1 項はイオンによるクーロンポテンシャル，第 2 項は電界によるポテンシャル，第 3 項は試料側に生じる電子の正の鏡像電荷によるポテンシャル，第 4 項も同じく試料側に生じるイオンの負の鏡像電荷によるポテンシャルである．このガス原子が導体表面に近づくと，表面との間のエネルギー障壁の幅は狭くなる．ガス原子と試料表面との間のポテンシャル障壁が小さくなると，ガス原子内の電子から導体表面へのトンネル確率が増す．トンネル確率が最大になるのは，ガス原子のエネルギー準位が試料のフェルミ準位 E_F と同じ高さになる場合であり，その際の x_i を臨界距離 x_c とすると，次の関係が成り立つ．

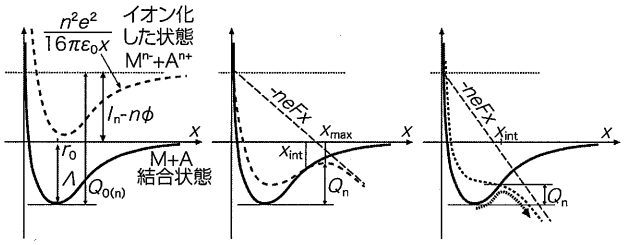
$$eFx_c=I-\phi \qquad (2.5.57)$$

タングステンとヘリウムの組合せの場合，ϕ_W =4.5 eV，I_{He}=24.5 eV，F=5 V/nm 程度であるので，臨界距離 x_c～0.4 nm となる．つまり He 原子は，タングステン表面からおよそ 0.4 nm 離れた位置でイオン化されていることになる．

(d) 電界蒸発（field evaporation）

表面上の電界が強くなると，表面近傍のガス原子だけではなく試料表面の原子や吸着原子が正イ

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロール2×　2014.02.27 08.54.57　Page 274



(a)電界がない状態の金属表面原子(実線)とイオン(点線)のポテンシャル図　(b)鏡像力モデルでのポテンシャル図　(c)電荷交換モデルでのポテンシャル図

x ：表面からの距離
x_{int} ：ポテンシャル曲線の交差する距離
x_{max} ：イオン状態でQ_nが最大となる距離
F ：電界強度
E_F ：フェルミレベル
E_g ：ガス原子のエネルギー準位
I ：イオン化エネルギー
Λ ：昇華エネルギー
Q ：活性化エネルギー
ϕ ：仕事関数
e ：素電荷
n ：イオンの価数

図2.5.49　表面原子の電界蒸発のポテンシャル図

オン化して放出され，この現象を電界蒸発という．電界蒸発はテラス端など表面から最も突出したサイトの原子から起きるので，印加電圧を調節することによって，表面の最外層から規則正しく原子を蒸発させることができる．

図2.5.49は，鏡像力モデルおよび電荷交換モデルに基づいて電界蒸発を説明するポテンシャル図である．実線の曲線M+Aは表面第2層（下地原子M）の原子面を座標軸の原点に取った際の，下地と距離xにある表面第1層の原子Aのポテンシャルエネルギーを示している．破線の曲線は原子Aがイオン化した場合を示す．

図2.5.49(a)の曲線M+A(実線)は，AとMとが，原子間距離r_0の位置で結合エネルギーΛで結合していることを示しており，熱的にAを昇華させるには，Λに相当するエネルギーを与えなくてはならない．またAが，n価までイオン化するには，曲線$M^{n-}+A^{n+}$(破線)に示されるように，Aをn価までイオン化するエネルギーI_nからAのn価の電子が表面の仕事関数ϕのMに移る際に放出するエネルギー$n\phi$を差し引いたエネルギーとΛの和$Q_{0(n)}=\Lambda+I_n-n\phi$が必要である．

図(a)の電圧が印加されていない状態では，$M^{n-}+A^{n+}$の状態はM+Aに比べてポテンシャルが高く不安定である．ここで，表面に電界Fをかけたとき，曲線M+Aは影響を受けないが，曲線$M^{n-}+A^{n+}$は原子からの距離xに応じて$-neFx$だけ下がる．Fが十分大きいと図(b)，(c)のように，x_{int}の点で両曲線が交わるようになる．そのとき熱振動によって座標x_{int}を超えれば，曲線$M^{n-}+A^{n+}$のポテンシャルがM+Aのポテンシャルより低くなる領域に入るので，Aはイオン化した方が安定になる．こうしてイオン化したA^+が電界線に沿って放出されるのが電界蒸発である．

図2.5.49(b)，(c)でのエネルギー障壁$Q_n(F)$を超えて表面原子が電界蒸発する電界は，表面原子の周辺原子との結合力，仕事関数，温度に影響される．この障壁の高さ$Q_n(F)$と系の温度Tとから電界蒸発の速度が計算できる．

$$\chi=\nu\exp\left(-\frac{Q_n(F)}{k_BT}\right) \tag{2.5.58}$$

ここで，νは格子振動の周波数である．活性化エネルギー$Q_n(F)$がゼロになる条件では，0Kにおいても格子振動によって電界蒸発が起きることになり，極低温でもタングステンのような高融点材料を蒸発させることができる．

鏡像力モデル（image force model, image hump model）では，図2.5.49(b)のように，障壁の山（Schottky hump, image hump）がポテンシャル曲線の交差点の外側にある状態を扱う．

n価のイオンが生成するためのポテンシャル障壁Q_nを考えてみると，まず試料に電圧が印加されていない状態の障壁$Q_0(n)$は，$Q_0(n)=\Lambda+I_n-n\phi_e$である．電界のもとでAが$n$価にイオン化した状態では，電界によるポテンシャル$-neFx$とイオン$A^{n+}$によって金属内部に生じた鏡像電荷によるポテンシャル$n^2e^2/(4x\cdot4\pi\varepsilon_0)$が合わさり，ポテンシャル障壁$Q_n$は次のようになる．

$$Q_n=\Lambda+I_n-n\phi-nexF-\frac{n^2e^2}{16\pi\varepsilon_0 x} \tag{2.5.59}$$

Q_nが極大値を取るのは$x_{max}=\sqrt{\frac{ne}{16\pi\varepsilon_0F}}$の位置である．ここから障壁の高さは$\sqrt{\frac{n^3e^3F}{4\pi\varepsilon_0}}$と求められるので，$Q_n$は次のようになる．

$$Q_n=\Lambda+I_n-n\phi-\sqrt{\frac{n^3e^3F}{4\pi\varepsilon_0}} \tag{2.5.60}$$

ただし，x_{max}が原子間の平衡距離r_0より小さくなる場合は式(2.5.59)において$x=r_0$とした方が自然である．0Kにおいて電界蒸発を起こす，す

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 275

表 2.5.5　いくつかの元素の蒸発電界 F の理論値と実験値（単位：V/nm）F の添字はイオンの価数を表し，期待されるイオン種を太字で表記している．（文献 2),3)から抜粋）

元素	F_1	F_2	F_3	実験値
C	142	**103**	155	—
Al	**19**	35	50	
Si	45	**33**	60	—
Ti	41	**26**	43	
Fe	42	**33**	54	35
Ni	**35**	36	65	35
W	102	57	**52**	57
Au	53	**54**	66	35

なわち $Q_n(F)=0$ を満たす電界の強さを蒸発電界強度 F_{en} と呼び，電界の強さ，おもに生成するイオンの価数などが実験とほぼ合うことが確かめられている．最も単純な鏡像力モデルに従えば，$Q_n=0$ の条件から，$x=x_{max}$ において，

$$F_{en}=\frac{4\pi\varepsilon_0(\Lambda+I_n-n\phi_e)}{n^3e^3} \qquad (2.5.61)$$

であり，また，$x=r_0$ において，

$$F_{en}=\frac{\Lambda+I_n-n\phi-\dfrac{n^2e^2}{16\pi\varepsilon_0 r_0}}{ner_0} \qquad (2.5.62)$$

と求められる．

例えば，タングステンの場合，1価，2価，3価のイオンとして電界蒸発するが，**表 2.5.5** に示すように，3価イオン生成の蒸発電界が最も小さいことが上の式を元にした計算によって導かれ，これは実験値およびイオンの相対検出数に対応している[2]．

(e) 電界放出顕微鏡（FEM），電界イオン顕微鏡（FIM）

図 2.5.45(a)のように，試料先端に強電界を発生させ，電界放出あるいは電界イオン化によって放射される電子あるいは陽イオンをスクリーンに向けて投影したものが電界放出顕微鏡，電界イオン顕微鏡である．FEM (field emission microscope)は真空中でそのまま観察するが，FIM(field ion microscope) の場合はヘリウムなどの映像ガスを真空装置に 10^{-3}～10^{-2}Pa 程度導入して観察を行う．FEM/FIM の倍率は試料の先端半径 r，試料-スクリーン間の距離 x によって x/r で定まり，$r=100$ nm，$x=10$ cm の場合，10^6 倍に相当する．すなわち，0.2 nm の距離がスクリーン上で 0.2 mm に拡大される．投影像の分解能は放射される粒子の位置の不確定さによって制約され，おおよそ粒子質量の平方根に反比例する．電子が放射される FEM の場合で 2 nm 程度，原子のイオンが放射される FIM の場合で 0.3 nm 程度となり，後者の場合は原子解像度とみなすことができる[6]．

拡大像は，基本的には図 2.5.45(c)でのノモン (gnomon) 投影になるはずであるが，**図 2.5.50** のように，実際にはノモン投影で期待されるよりもさらに側面の方位までスクリーンで観察されることから，ノモン投影とステレオ投影の中間の投影図に対応している．また，像の倍率は試料先端半径に反比例し，究極の針状試料ともいえるカーボンナノチューブ（CNT）においては，**図 2.5.51**

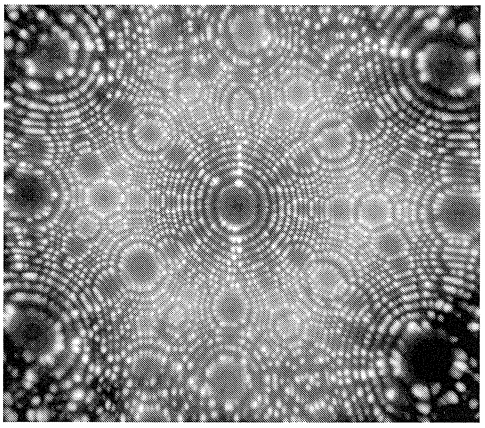
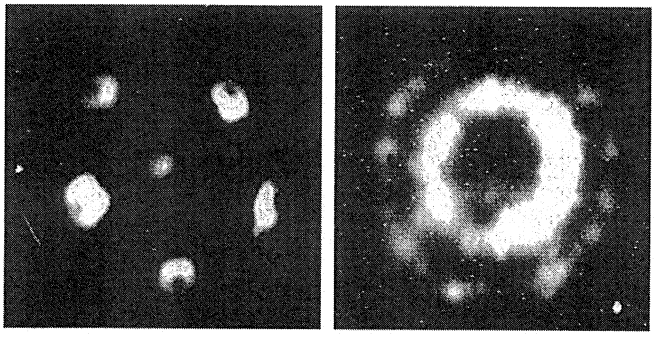


図 2.5.50　タングステンの FIM 像．正面中央は（011）テラスであり，画面の四隅にそれと等価な六つのテラスが現れている



(a)正面を向いた輝点の周りに5回対称で構造が見えている　　(b)同じ試料(a)の中央の構造が電界蒸発した後，二重円環の構造が現れた

図 2.5.51　先端が閉じた多層 CNT の FIM 像

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 276

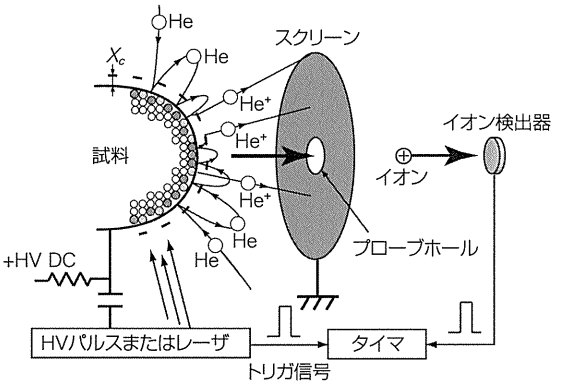


図 2.5.52　AP-FIM の概念図

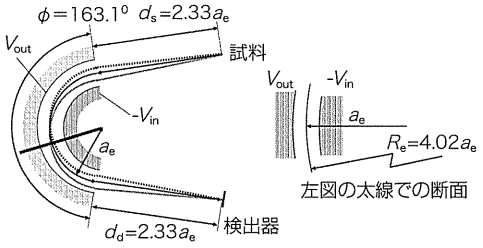


図 2.5.53　Poschenrieder-AP の概念図

のように，明らかに原子オーダーの倍率の像が現れている[8]．

(2)　アトムプローブ（AP）

(a) 基本的構成

図 2.5.52 に，アトムプローブ装置の模式図を示す．AP は，式(2.5.58)のように電界蒸発のレートが印加電圧によって制御可能であること，また，蒸発したイオンの並進エネルギーが印加電圧で規定されることに基づいている．電位＋V の試料先端から電界蒸発したイオンはゼロ電位のスクリーンに向かって加速される．イオンがゼロ電位のスクリーンに到達するまでに獲得するエネルギーは，試料に印加された電圧＋V とイオンの価数 n によって neV と求められる．質量 m のイオンの並進速度 v は次のようになる．

$$neV=\frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v=\sqrt{\frac{2neV}{m}} \qquad (2.5.63)$$

スクリーンの中央の通り穴（プローブホール）を通り抜けたイオンについて，長さ L の電界の無い空間（ドリフト領域）を慣性飛行して検出されるまでの時間 t（飛行時間 TOF：time of flight）を測定すれば，イオンの v が求まり，イオンの質量価数比 m/n が求められることになる．

$$\frac{m}{n}=\frac{2eVt^2}{L^2} \qquad (2.5.64)$$

TOF-質量分析のためには時間原点（トリガ）が必要であり，TOF-AP においては，あらかじめ試料に直流電圧を印加しておき，そこにパルス電圧を重畳する，もしくはパルスレーザを照射することにより，ナノ秒オーダーの時間だけ電界蒸発を起こさせる．

AP では，プローブホールを通過するイオンの取込み角度（立体角）がごく小さく，イオンの位置情報はすべて均等に扱われるので，検出順序はほぼそのまま深さ方向の座標に対応し，電界蒸発の進行に伴う試料の深さ方向の元素分布が得られる．現在のところ，単一イオンの信号を最初に受け止めて電気信号に増幅するマイクロチャンネルプレート（MCP）の開口率（<60%）がボトルネックとなって，イオンの検出効率が 100% ではないとはいえ，局所的に限定された領域の原子（イオン）の検出効率において，AP は他の分析手法に比べ圧倒的な優位にある．

AP の装置開発においては，質量分解能の改善を始めとして，1980 年代以降，パルスレーザ，二次元位置感知型検出器，微小引出電極などが導入されることで，高速化，三次元分析，適用試料の拡大などが達成されてきた[2)~4)]．

(b) Poschenrieder-lens による質量分解能の改善

パルス電界蒸発によって生成したイオンを飛行時間法で質量分析する場合，問題となるのは，パルス実効値の誤差や脱離のタイミングのずれによってイオン種が獲得する並進エネルギーに分散が生じることである．

図 2.5.53 は，Poschenrieder によって提案されたトロイダル電場による電子レンズを用いてエネルギーの分散を収束させ，かつ，放射状に飛び出したイオンの軌道も検出器の 1 点に収束させる装置の概念図である．トロイダル電極の外側電極には正の電圧 V_0，内側電極には負の電圧 $-V_0$ が印加され，半径 a_e の円周上で電位がゼロになり，かつ，電場が $F_e=2V_0/a_e$ になるように両電極の印加電圧が設定されている．試料から印加電圧 V_0

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 277

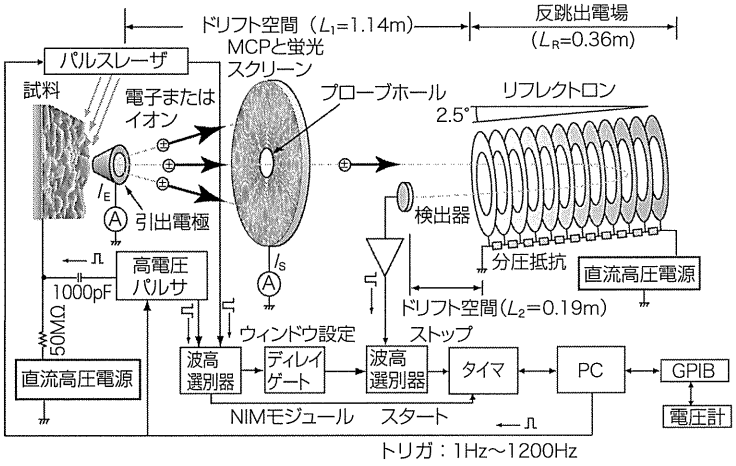


図 2.5.54　リフレクトロン AP の概念図

で電界蒸発してレンズに入射したイオンは，その速さを保ったまま円周運動してレンズから出射する．その軌道から外れた角度で入射したイオン，異なる並進エネルギーで入射したイオンが，最終的に同じ位置，同じ飛行時間で検出器に到達するような条件が，Poschenrieder によって見い出された[9),10)]．

この電子レンズを用いた装置においては，トロイダル電極の円弧の区間と直線飛行区間を合計した距離 $L=d_s+d_d+a_e\phi$ を慣性飛行することになり，その飛行時間 t から式(2.5.64)によってイオンの質量価数比が決定される．

また，このイオン光学系は，設定された並進エネルギー以外のエネルギーのイオンを電子レンズで阻止するので，ガス導入を行いながらの FIM 像観察と，それよりも高い印加電圧を用いるアトムプローブ分析を連続して行うことができるという利点を持つ．

(c) リフレクトロンによる質量分解能の改善

Poschenrieder 型に代わり高質量分解能-AP の主流となっているのは，図 2.5.54 に示すようなリフレクトロン（reflectron）と呼ばれる反跳電場を用いる手法である．リフレクトロンは，軌道の集束はできないものの，構成が単純であることが利点である．

リフレクトロンに到達したイオンには，均一な電界 V_R/L_R によって力 F が作用する．L_R はリフレクトロンの長さ（奥行き），V_R はリフレクトロンへの印加電圧である（イオンの反跳が起きるように，$V<V_R$ である）．侵入時の進行方向と逆向きの加速度を a とすると，速度 v でリフレクトロンに侵入したイオンは，加速度 a で減速され，出口から速度 $-v$ になって飛び出す．

$$F=\frac{V_R}{L_R}\times ne=ma$$

$$\therefore\ a=\frac{neV_R}{mL_R} \tag{2.5.65}$$

リフレクトロン中にイオンが滞在する時間 t_R は，この加速度 a とイオンの速度 v で決定される．

$$t_R=\frac{2v}{a}=\frac{2}{a}\times\sqrt{\frac{2neV}{m}}$$

$$=2\frac{L_R}{V_R}\sqrt{\frac{2mV}{ne}} \tag{2.5.66}$$

また，飛行時間 t は，直線自由飛行とリフレクトロンによる反跳の各区間の飛行時間の合計である．

$$t=L_L\sqrt{\frac{m}{2neV}}+2\frac{L_R}{V_R}\sqrt{\frac{2mV}{ne}} \tag{2.5.67}$$

加速電圧 V のバラツキの影響は，ドリフト空間とリフレクトロン内とでは逆に現れるので，二つの効果が打ち消し合うようにパラメータを設定すれば，エネルギー分散を抑制できることがわかる．ここで m/n の逆数である n/m の式を展開し，V の多項式としたものを微分すれば，エネルギーの分散を収束できるためのリフレクトロンの条件式（2.5.68）が求まる[2),4)]．

$$\frac{V_R}{V}=\frac{4L_R}{L_L} \tag{2.5.68}$$

(d) レーザ支援 AP

電界と合わせることでパルス電界蒸発が起きるものであれば，トリガの種類は電圧に限定されな

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 278

い．Tsongらにより，金属試料を対象にN_2レーザを用いて初めてAP分析が行われたのは1980年である[11),12)]．試料にナノ，ピコ秒のパルスレーザを照射して瞬間的な温度上昇，すなわち振動が励起されれば，式(2.5.58)に従って電界蒸発のエネルギー障壁を超えてイオンが脱離する．100 Kの温度変化は約0.01 eVに相当するので，イオンの並進エネルギーへの影響は無視することができる．短パルスレーザの利用によって，電圧パルスを重畳する場合よりも質量分解能が改善されることが示された．直線型TOF質量分析器の質量分解能の向上と繰返しレートの高速化は，その後の三次元アトムプローブの実用化に大きく貢献した．2000年以降，試料の微細加工とフェムト秒紫外線レーザの利用によって，APの分析対象は金属，半導体から酸化物など絶縁性のものまで拡張されている[13),14)]．

ここで，レーザによる光電磁場の電界強度を見積もるために，レーザのパルスの時間幅をt，ビーム面積をS，光速をcであるとする．1回の発振によるエネルギーQは空間tcSに保持されているとみなすことができ，そのエネルギー密度が空間あたりの静電界Eのエネルギー$U=\frac{\varepsilon_0}{2}|E|^2$と等しいことになる．ここから，光電磁場の電界強度を求めると次のようになる．

$$|E|_{\mathrm{rms}}=\sqrt{\frac{Q}{tS\varepsilon_0 c}} \tag{2.5.69}$$

ここから，例えば500フェムト秒，100 μJ/shotのレーザ光を径50 μmのビームに集光すれば，およそ1.0×10^{10} V/mの電界が生じていることになり，これは蒸発電界強度と同じオーダーの値である．通常の測定においては，あくまでも印加電圧による電界蒸発が支配的になるよう，nJオーダーのパワーで照射される．電界強度の増大とパルス幅短縮，短波長化に伴い，レーザによるパルス電界蒸発は，熱的な機構から電界による電子的な機構に移行すると考えられ，酸化物絶縁体においては，光照射で生成したホールが試料先端に移動してイオンの脱離を促進するという機構が提案されている[14)]．

(e) 微小引出電極と走査型アトムプローブ

試料の導電性のほかに，APのもう一つの制約は，鋭い針状という試料形状のみに依存して，試料に高電界を発生させていることであった．そこで，走査型アトムプローブ（SAP：scanning atom probe）においては，図2.5.55のような微小な開

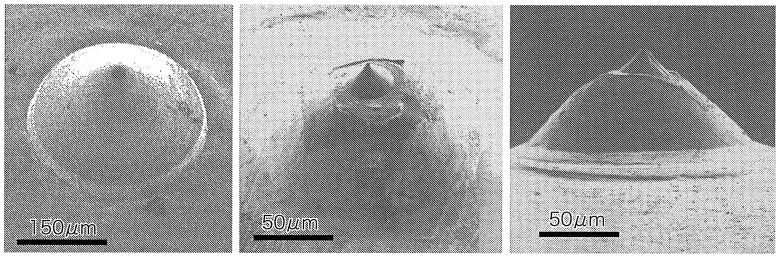


図2.5.55　走査型アトムプローブの微小引出電極

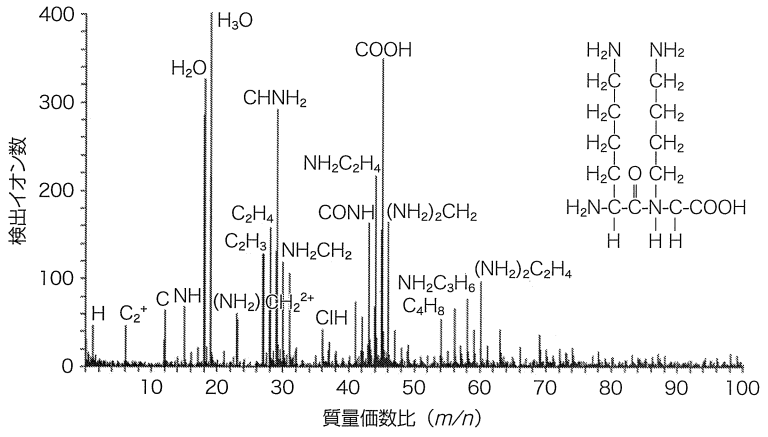


図2.5.56　リフレクトロン型走査型アトムプローブで分析されたα-L-lysyl-L-lysineのマススペクトル．アミノ酸二量体の水溶液をCNTのバンドルに含浸させ電圧パルスで測定したもの

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 279

口を持った引出電極と走査機構が導入され，試料形状への要求が大幅に緩和された[15),16)]．これは，従来のFEM/FIMにおいて，試料から数cmの距離に設けられていたリング状の接地電極に代わるもので，単レンズと同じ働きをする微小な引出電極が試料の突起と電極開口との狭いギャップに，電界蒸発に必要な高電界を局在化させる．

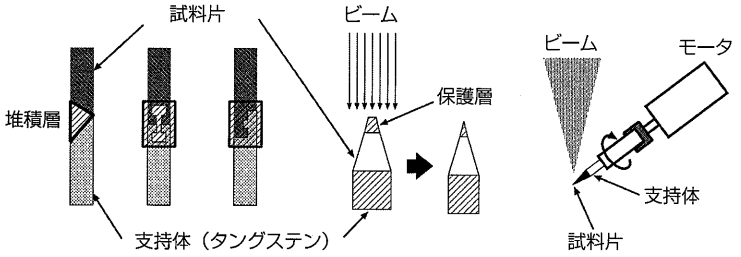
これによって，長く鋭い針状に加工できない試料であっても，サブミクロンスケールで鋭い突起があれば，その部位をAP分析できるようになった．適切な担体の探索と併せ，生体分子をはじめとする種々の分子系のAP分析が試みられている（図2.5.56）．

(f) 試料の作製

FIM/APで分析しようとする試料は，先端半径がサブミクロン程度でなくてはならない．金属材料では，このような試料を線材から電解研磨によって作製する手法がほぼ確立しており，代表的な処方が参考文献に挙げられている[17)]．

一方，合金など多成分の材料，非金属材料，あるいは電子デバイスのような複合化したものにおいては，収束イオンビーム加工法によるマイクロサンプリングと形状加工が主流となっている（図2.5.57）．APにおいては，高電圧を試料に印加するために大きな静電応力が試料先端に働く．静電応力よる試料の破壊を防ぐためには，微小引出電極の効果と併せて，試料の形状や試料と支持体（ポスト）との接合方法の検討が重要であるといえる[18)]．

支持体に接合された試料は，最終段階で鋭い円錐状に加工用されるが，その際に照射するガリウム等のイオンによる損傷，インプランテーションなどの弊害を避ける配慮も重要であり，種々の方法が提案されている[19)]．



(a)試料片と支持台との接合方法．図の左端のものは作製が容易であるが，破断しやすい．中央，右端の接合方法は破断を回避できる　(b)一般的なFIB法での試料先端加工．先端は保護層で守られるが，正面からの照射ビームによる側面からの汚染が問題である　(c)試料片を回転させながら回転軸後方からビームを照射することにより，加工ビームによる汚染が低減される(ささがき法)

図2.5.57　集束イオンビーム加工法（FIB法）での試料作製．（文献18)，19)）をもとに作成）

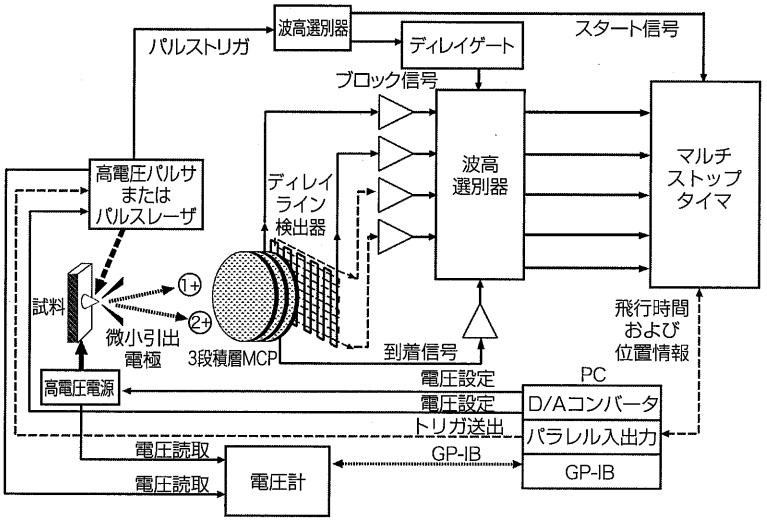


図2.5.58　二次元位置感知型検出器を備えた三次元アトムプローブの構成

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 280

(3)　三次元アトムプローブ

(a) 三次元アトムプローブの構成

FIMにおけるスクリーンに代わって，図2.5.58のように，二次元的な検出システムを設置することでプローブホールの制約を取り除き，APを三次元化することは1988年にCerezoらによって提案され，1990年代には種々の二次元位置敏感型検出器が試みられた[2]．

2000年以降，二次元の位置感知型イオン検出器としては，折り畳み遅延回路（DLD：delay line detector）が主流となっている[20),21)]．通常のイオン検出系では，MCPで増倍された信号を取り出すアノードに平板上のプレートが使われる．DLDでは，平板の代わりにワイヤを折り畳んだような遅延回路にMCPからの電子シャワーを入射させ，信号パルスは遅延回路の上を両方向へ伝播していき，回路の両側に用意されたそれぞれの出口からイオンの飛来位置に応じた時間遅れを伴って出力される．分解能の高いタイマによって出力時間が計時され，時間差から遅延回路の折り畳まれた軸上の飛来位置が求められる．また，イオンの到着時刻は，出力時間の平均値あるいはMCP出射面から直接読み取ることができる．通常のDLDでは，方位を変えた遅延回路を複数枚重ねることで，二次元の位置感知型イオン検出器が構成されている[22)]．

(b) 三次元アトムプローブ測定データの再構築の枠組み

ここでいう再構築（reconstruction）とは，3D-APで得られた生データのイオンの位置に関する情報を元の試料中の原子の座標に読み替えるための手続きである．3D-APのイオン検出系にはこれまでにさまざまな方法が提案されてきたが，基本的な情報は共通である．分析領域の拡大を目指して大きな二次元イオン検出器を備えた近年の3D-APでは，大きな立体角（≧0.5ステラジアン）で試料の正面軸上以外からも多くのイオンを取り込むために，再構築の際の座標変換の操作は必須のものである[23),24)]．

イオン検出系が記録した生データは，イオンの質量に関する情報（印加電圧，飛行時間），およびイオンの位置に関する情報（スクリーン上のX，Y座標，および脱離検出の順番）に大別できる．

- 検出されるイオン（原子）は実際の分析領域に含まれる原子のおよそ60%前後である．（MCPの開口率による制約が支配的）
- 記録されるX-Y座標は，試料先端の半球をノモン投影とステレオ投影の中間的な様式で検出器（≒スクリーン）に投影したものである．
- イオンが脱離し検出された順番は，試料の先端からの深さにほぼ対応している．Z座標はこれをもとに算出される．
- 試料先端が検出器上に投影される際の拡大率は試料-検出器の距離と試料の先端半径の比率で決まる．電界蒸発の進行に伴い，試料先端の半径は徐々に大きくなり，投影倍率は減少する．これに対応して検出器（の視野）に入るイオンの数密度は増加する．
- 電界蒸発速度（∝トリガに対するイオンの検出レート）を一定に保つように試料電位（印加電圧）を制御することで，一定の電界を保つことができる．

式(2.5.58)は，一定電界のもとでは物質ごとに一定の速度（≒頻度）で電界蒸発が進むことを示すと同時に，電界を調節することによって電界蒸発の速度が制御できることを示している．AP測定において，一定回数のトリガに対して検出されるイオンの個数が一定であるように印加電圧を制御すれば，測定中に一定の電界が試料先端に生じているとみなすことができ，印加電圧と電界強度Fは式(2.5.51)で確認した関係にある．また，AP分析の前と後にFIM像を観察するか，もしくは透過電子顕微鏡などで試料を観察することにより，試料先端の曲率半径rを求めておくことが通常行われている．

(c) 三次元アトムプローブデータの再構築[25)]

最も基本的な再構築法で得られる座標（X，Y，Z_0）は，次のように表される．第N番目に検出されたイオンの座標（X_a，Y_a）について，X_aとY_aは面積S_Dの検出器上の実際の位置座標であり，距離の次元を持つものとする．イオンの面内座標X，Yは次のように幾何学的に定まる．

$$X=\frac{X_a}{G_0}\quad Y=\frac{Y_a}{G_0}$$

$$\text{ここで } G_0=\frac{L}{(m+1)r}\quad r=\frac{V_i}{F\beta}$$

ここで，V_iはi番目のイオンが検出されたときの印加電圧，Lは試料先端から検出器までの距離，mは図2.5.45の投影様式の補正項（$0<m<1$）である．試料の曲率半径rは印加電圧V_iと試料物質の電界蒸発に必要な電界Fに関係付けられる．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 281

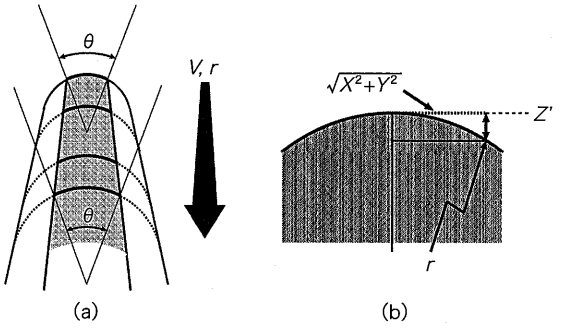


図 2.5.59　(a) 電界蒸発の進行と分析領域の推移，(b) Z 座標の球面補正項 Z'

Z 座標は i 番目のイオンに対して，0番目から $(i-1)$ 番目までのイオンごとの Z 座標の増分を順に加えていったものとする．

$$Z_0=\sum_{i=1}^{N-1}\frac{V_{\mathrm{atom}}}{\dfrac{S_{\mathrm{D}}}{G_0^2}}\times\frac{1}{Q}=\sum_{i=1}^{N-1}\frac{L^2(F\beta)^2V_{\mathrm{atom}}}{S_{\mathrm{D}}(m+1)^2V_i^2}\times\frac{1}{Q}\tag{2.5.70}$$

V_{atom} は物質中で原子1個が占める体積であり，Q は検出率（最大約60%）である．i 番目のイオンにおける Z 座標方向の増分は，試料固体中で原子が占める体積 V_{atom} を（検出器の面積/拡大率の2乗）で割ったものである．さらに，実際に蒸発して取り去られたイオンの個数は検出効率 Q の逆数を乗じた個数になるはずなので，$1/Q$ 倍している．

上の Z_0 では，試料先端が半球面であることはまだ考慮されていない．図2.5.59(b)に示すように，試料の正面から (X, Y) の位置にある原子の Z 座標は，先端から測れば，試料の軸方向に，$\sqrt{r^2-(X^2+Y^2)}$ だけ後退していることになる．よって Z 座標を得るための補正項 Z_0 $(Z=Z_0+Z')$ は次のように表される．

$$Z'=r-\sqrt{r^2-(X^2+Y^2)}=r-\sqrt{r^2-\frac{X_{\mathrm{a}}^2+Y_{\mathrm{a}}^2}{G_0^2}}$$

$$Z'\approx\frac{X_{\mathrm{a}}^2+Y_{\mathrm{a}}^2}{2rG_0^2}\quad\text{（検出器の立体角が小さい時）}\tag{2.5.71}$$

また，ここでは，試料の軸が検出器と垂直であることを前提にしている．これがもし垂直でない場合は，さらなる座標補正を行う[25]．図2.5.60はタングステンの測定例であり，再構築によって試料の軸と垂直な方位[110]のみならず，他の方位の格子面も再現されていることがここから分かる[26]．再構築によって得られた座標データをフーリエ変換して大域的な情報を抽出する，あるいは個々の原子の座標の補正をすることも行われている[27),28)]．

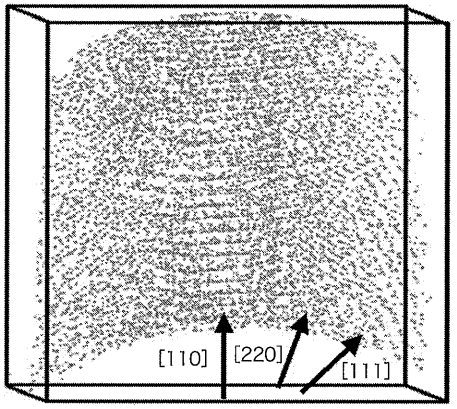


図 2.5.60　フェムト秒レーザを用いた広角3D-APによるタングステンの再構築像[25)]

アトムプローブ電界イオン顕微鏡は，表面観察の手法から出発し，ナノメートル領域の三次元元素分析手法へと発展してきた．APで試料を分析するにあたり，今日では収束イオンビームによる試料のサンプリングと微細加工，透過電子顕微鏡による試料形状，先端半径の評価など，他の手法の支援は必須となっている．

一方，それらと並行して他の手法との複合化も試みられている．走査型アトムプローブは微小引出電極を走査プローブ顕微鏡（SPM）のプローブとして用い，試料表面形状をイメージングしてAP分析位置の選定などを行おうとする試みである．一方，SPM開発の側からは，SPMにより試料のイメージングを行ったうえで特定原子をプローブ先端に拾い上げ，それをAP分析して元素を特定することも試みられている[29)]．

【文 献 (2.5.9)】

1) 日本表面科学会編：「現代表面科学シリーズ 表面科学ことはじめ1」第6章，pp.82-94，共立出版（2012）
2) M. K. Müller, A. Cerezo, M. G. Hetherington and G. D. W. Smith: *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Oxford Sci. Publications (1996)
3) B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney and S. P. Ringer: *Atom Probe Microscopy*, Springer Series in Materials Sciences 160 (2012) の付表D
4) 日本化学会編：「第5版実験化学講座24」，pp.233，丸善（2005）

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 282

5) R. H. Fowler and L. Nordheim: Proc. Roy. Soc., A 119, 173 (1928)
6) 日本化学会編：「新実験化学講座 18」, p. 255, 丸善 (1977)
7) Y. Gotoh, M. Nagao, M. Matsubara, K. Inoue, H. Tsuji and J. Ishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 35, L 1297 (1996)
8) Y. Saito, R. Miszushima, K. hata: Surf. Sci. Lett. 499, L 119-L 123 (2002)
9) W. P. Poschenrieder: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 9, 357 (1972)
10) A. Sakai and T. Sakurai: Jpn. J. of Appl. Phys. 23, pp. 93-96 (1984)
11) G. L. Kellog and T. T. Tsong: J. Appl. Phys. 51, 1184 (1980)
12) T. T. Tsong: Surf. Interface Anal. 36, 365 (2003)
13) L. M. Gordon and D. Joester: Nature 469, 194 (2011)
14) M. Tsukada, H. Tamura, K. P. McKenna, A. L. Shluger Y. M. Chen, T. Ohkubo and K. Hono: Ultramicroscopy 111, 567-570 (2011)
15) O. Nishikawa, M. Iwatsuki, S. Aoki and Y. Ishikawa: J. Vac. Sci. Technol. B, 14, p. 2110 (1996)
16) O. Nishikawa, T. Sekine, Y. Ohtani, K. Maeda, Y. Numada, M. Watanabe, M. Iwatsuki, S. Aoki, J. Itoh and K. Yamanaka: Appl. Phys. A, 66, S 11 (1998)
17) A. J. Melmed: J. Vac. Sci. Technol., B 9, 601 (1991)
18) Hanaoka Y., Yamamoto T., Mayama N., Kaito T., Owari M.: e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 9, pp. 348-351 (2011)
19) Hanaoka Y., Mikami S., Mayama N., Iwata T., Kajiwara Y., Kaito T., Adachi T., Owari M.: e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 8, pp. 141-144 (2010)
20) H. Keller, G. Klingelhöfer and E. Kankeleit: Nucl. Instrum. Methods A, 258, 221-224 (1987)
21) M. Lampton, O. Siegmund and R. Raffanti: Rev. Sci. Instrum., 12, 2298-2305 (1987)
22) 日本化学会編：「第5版実験化学講座 10 物質の構造 II」, 5.2 節, p. 343, 丸善 (2005)
23) N. Mayama, T. Iwata, C. Yamashita, S. Ito, T. Kaneko, S. Mikami, Y. Hanaoka, Y. Kajiwara, T. Kaito, T. Adachi, H. Hoshino, K. Nikawa, M. Nojima, M. Taniguchi, M. Owari: Surface and Interface Analysis 42, pp. 1616-1621 (2010)
24) N. Mayama, Y. Kajiwara, S. Mikami, S. Ito, T. Kaneko, T. Iwata, M.Owari: e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 7, pp. 70-73 (2009)
25) P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, D. Blavette: Appl. Surf. Sci. 87/88, 298-304 (1995)
26) N. Mayama, T. Terakawa, M. Morita and M. Owari: e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 9, 375-379 (2011)
27) P. P. Camus, D. J. Larson, T. F. Kelly: Appl. Surf. Sci. 87/88, 305 (1995)
28) F. Vurpillot, G. Da Costa, A. Menand, D. Blavette: J. of Microscopy 203, 295-302 (2001)
29) Y. Kawai, T. Ono, M. Esashi, E. Meyer and Ch. Gerber: Rev. Scientific Instrum. 78, 063709 (2007)

（谷口　昌宏）

2.6 光を利用した分析法・顕微鏡法

2.6.1 蛍光顕微鏡[1)]

(1) 蛍光

物質に光を照射したときに照射光より波長が長い光が射出される現象に蛍光とリン光があり，蛍光やリン光を放出する物質を総称して蛍光物質と呼んでいる．

蛍光を放出する現象は，図 2.6.1 に示すように，物質中の一部の原子が照射光のエネルギーを吸収して電子のエネルギー準位が基底状態から励起状態に遷移し，その後エネルギー的に安定を保てなくなった電子が再び基底状態に戻るときにエネルギーを光として放出する．このとき，励起された電子は，熱振動などによってエネルギー準位が低下するので，放出される光は波長が照射光より長くなる．このように，物質中の電子を励起状態に遷移させる光を励起光と呼ぶ．

励起光によって発光する蛍光とリン光の違いは発光時間の長さで区別することができる．蛍光は励起光の照射後約 10^{-10} 秒で発光し，励起光の照射を停止した後約 10^{-8} 秒で発光が停止する．これに対しリン光は，励起光の照射後数分以上発光を続ける特徴がある．

蛍光顕微鏡は，観察物体が起こす蛍光現象を観察する，または観察物体に蛍光物質（色素）を付加し，色素が発光する蛍光を観察する顕微鏡である．蛍光色素を用いる観察法では，観察物体の特定の部位に選択的に付加（染色）することでその部位のみを観察することが可能になる．生物用の

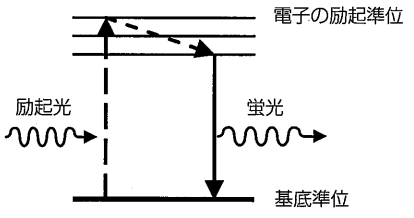


図 2.6.1　蛍光の発光原理

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2乗合コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 283

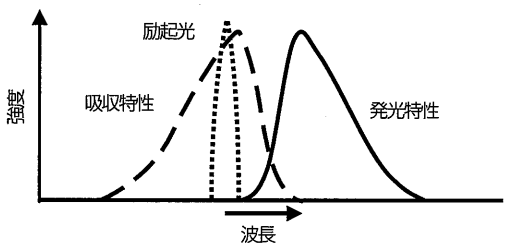


図 2.6.2　蛍光色素の吸収・発光特性

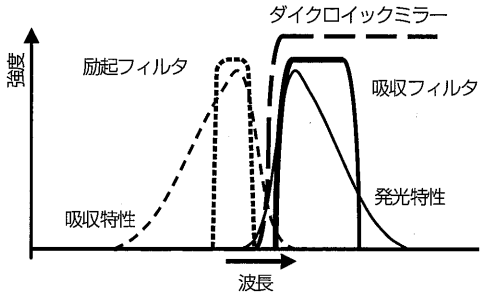


図 2.6.3　各フィルタの波長特性

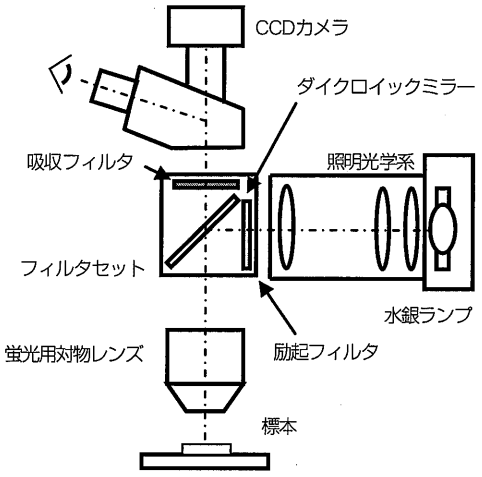


図 2.6.4　落射蛍光顕微鏡の構成図

蛍光顕微鏡では，生体組織の特定の部位や細胞内の核やミトコンドリアなどを限定して染色し，色素が発光する蛍光を識別することで，特定したい部位を観察する方法が広く用いられている．

(2)　蛍光顕微鏡の原理

蛍光色素には，光の吸収と発光の間に図2.6.2に示すような波長特性があり，吸収特性の波長域内の光を励起光に用いると，発光特性の波長域内で蛍光が発光する．このとき発光する蛍光の強度は励起光強度の 10^{-6} 倍程度と非常に微弱な光である．この波長特性は蛍光色素ごとに固有な特性を持っている．

蛍光は非常に微弱な光なので，励起光やその他の光が蛍光に混入すると，物体からの蛍光像が観察できなくなる．このため，蛍光観察では励起光などが蛍光に混入しないように分離する必要がある．蛍光色素には，光の吸収と発光の間に図 2.6.2 に示す波長特性があるので，吸収特性の波長帯域内で励起光を狭帯域化することで，蛍光の波長域との間に波長差を作ることができる．そして，この波長の違いを利用することで，励起光と蛍光の分離が可能になる．

蛍光顕微鏡では，図 2.6.3 に示す波長特性の異なる励起フィルタ，ダイクロイックミラー，吸収フィルタの３種類の光学素子を用いて，励起光の発生，励起光と蛍光の分離を行っている．

励起フィルタは，光源から光を蛍光色素の吸収特性に合わせて狭帯域化して励起光を発生させる．そして，励起フィルタで狭帯域化された励起光は，発光特性の波長帯域内の特定波長領域に蛍光を発生させる．この蛍光の波長領域の光のみを透過させて，それ以外の波長の光を遮光する働きをするのが吸収フィルタである．この吸収フィルタによって蛍光のみが分離されて観察される．

蛍光顕微鏡では，励起光を物体に透過させる透過観察と反射させる落射観察の両方の構成が可能であるが，落射観察（図 2.6.4）が広く使用されている．落射蛍光顕微鏡では，励起光の照明効率を上げることと蛍光の像伝達率を高める目的で，励起光を反射し蛍光を透過させるダイクロイックミラーが用いられている．

蛍光顕微鏡では，蛍光色素ごとに吸収・発光特性が異なるので，励起フィルタ，ダイクロイックミラー，吸収フィルタそれぞれの波長特性も異なる．これら三つの素子は，蛍光色素の励起波長に対応させて一つのフィルタセットとしてユニット化されている．

(3)　蛍光顕微鏡の構成

図 2.6.4 に，落射蛍光顕微鏡の構成図を示す．

微弱な蛍光を十分に発光させる励起光強度を確保するために，超高圧水銀ランプが光源に用いられる．水銀ランプは輝線スペクトルを持つことから，励起光の狭帯域化にも適している．

水銀ランプからの光は，照明光学系で取り込まれて図 2.6.3 で示した波長特性を持つ各フィルタ

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 284

から構成されたフィルタセットに入射する．そして，励起フィルタで狭帯域化された励起光は，ダイクロイックミラーを反射して対物レンズに入射して標本面に照射される．

励起光が照射された標本からは，蛍光が発光して対物レンズに入射する．このとき励起光の一部も標本面で反射され，再び対物レンズに入射する．対物レンズに入射した蛍光と励起光は，フィルタセットに再び入射して，励起光はダイクロイックミラーで反射され，蛍光は透過して分離される．さらに，吸収フィルタを透過することで，残った励起光も吸収され，対応した色素からの蛍光のみが蛍光像を形成して観察される．

しかし，光学ガラスは種類によって，近紫外域の光が照射されたときにガラス自体から蛍光を発する自家蛍光と呼ばれる発光現象が起きる．観察する対物レンズが自家蛍光を発生すると，自家蛍光は吸収フィルタを透過して標本の蛍光画像の背景を明るくし，蛍光画像のコントラストを低下させる．

蛍光顕微鏡では，より良い蛍光観察を得るために，自家蛍光の小さい光学ガラスのみから作られている蛍光用対物レンズが使用されている．

(4)　蛍光顕微鏡の観察例

蛍光顕微鏡は生体の組織を選択的に染色する蛍光色素を使用して，生命機能解析の分野で広く用いられている．

金属などの表面観察に蛍光顕微鏡を使用する例として，浸透探傷検査に蛍光色素を用いる方法がある．観察物体の表面にキズやクラックがあるときには蛍光色素を塗布すると，これらの内部に浸透するので，表面の蛍光色素を取り除いても浸透した蛍光色素は内部にとどまっている．この蛍光色素を定着材によって表面に浮き上がらせ，蛍光顕微鏡で観察すると，蛍光色素のみが光るので，キズやクラックに対応した蛍光画像が得られ，微小なキズやクラックの検出が可能になる．

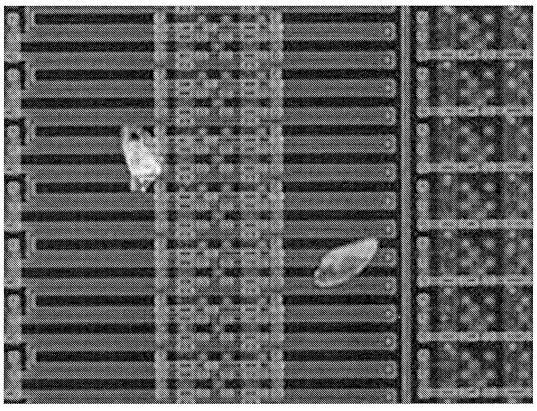


図 2.6.5　回路パターン上の残留異物の蛍光像

光学ガラスの一部には，自家蛍光を発することから蛍光顕微鏡には専用の対物レンズを使用することをすでに述べた．自家蛍光はガラスだけではなく，有機物やレジストなどにも表れる現象である．この物質の自家蛍光を利用して金属表面の異物などを観察することも出来る．

水銀ランプのi線（365 nm）の輝線を励起光に使用して蛍光観察を行うと，皮脂や残留レジストなどから自家蛍光が発せられる．金属表面では，自家蛍光は発生しないので，励起光を遮光することで自家蛍光のみが観察できる．

回路パターンの上に残留している異物の自家蛍光画像を図 2.6.5 に示す．

また，生体の組織観察のように特定の物質に選択的に結合する蛍光色素を用いて，特定の物質が残留しているかを観察することもできる．

【文 献（2.6.1）】

1）野島　博編集：顕微鏡の使い方ノート（改訂第3版），羊土社（2011）

（石渡　裕）

2.6.2　共焦点顕微鏡[1)]

(1)　共焦点顕微鏡の特徴

顕微鏡観察で照明の役割は非常に大きく，通常の顕微鏡観察では物体を均一な強度で照明するケーラ照明が用いられている．ケーラ照明は照明光が二次元的に均一な強度になるだけでなく，物体の厚み（z 軸）方向にも一様な照明領域を得ることができ，三次元的な大きさを持つ物体でも均一に照明することが可能である．しかし，物体が三次元的な大きさを持つときには，観察範囲以外からの光がボケ像となって観察像に混入し，観察像のコントラストを低下させている．

共焦点顕微鏡は，物体が三次元的な大きさを持っているときでも，観察点以外から混入する光を無くして高いコントラストの観察像が得られる顕微鏡である．さらに，観察物体の三次元情報を得ることが可能な顕微鏡でもある．

(2)　共焦点顕微鏡の原理

レーザ光源からの光を顕微鏡の対物レンズで集光すると，顕微鏡の分解能を決める回折限界にま

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 285

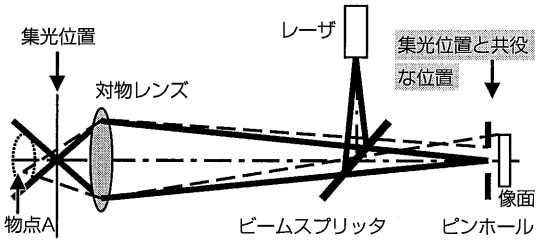


図 2.6.6　共焦点顕微鏡の原理図

で小さく絞られた点像が物体面上に形成できる．

この点像で物体を照明すると，平面上の物体では顕微鏡の分解能に近い非常に狭い領域のみが照明され，その照明領域内の情報のみが像強度として検出される．しかし物体が三次元的な構造を持つときには，図 2.6.6 のように，点像は集光位置からはずれた場所では円錐状に広がり，その領域内にある物体を照明することになる．照明光が当たる物点（A）からは，ケーラ照明のときと同様に，ボケ像として光が像面に混入してくる．ここで，像面上にピンホールを配置すると，集光点以外から混入する光は，ピンホールによって遮光されて減少する．さらに，集光点以外の照明光の強度は円錐の断面積に反比例して小さくなるので，ピンホールに混入する光の強度も同様に小さくなり，集光位置からはずれると急激に減少する．

ここで，観察物体を平面ミラーとして，光軸（z 軸）方向に移動させてピンホールに戻る光の強度を検出すると，ミラーの移動量と検出光強度の間には，図 2.6.7 に示す特性が現れる．この特性から分かるように，物体が集光位置から外れるとピンホールに戻る光量が急激に低下するので，点像が照明する点の情報のみが検出できる．また，検出される光強度は物体が集光位置にあるときに最大になるので，検出光強度が最大または極大になる z 位置を求めることで，物体の高さや厚さを測ることができる．

図 2.6.7 に示す特性は，配置するピンホールの大きさに依存する．ピンホールを小さくすると，z 位置検出の精度が上がるが，検出される光量が小さくなるので，通常はピンホールの大きさ（径）を，照明に用いた点像が顕微鏡光学系によって像面上に投影されたときの像と同じ程度に設定している．

共焦点顕微鏡では，レーザ光源からの光を対物レンズで集光した点像で物体を照明し，像面上の共役な位置にピンホールを配置して物体からの光を検出することで，照明した点像位置以外から混入する光を急激に減少させ，その点の情報のみを検出している．そして，照明光の位置を物体面上で移動させることで，物体面上の各点の情報を検出して，画像情報を形成している．さらに，観察物体を光軸（z）方向に走査（移動）させて各点の光強度を検出し，図 2.6.7 の特性を利用して最大（極大）値となる z 位置を求めることで，各点の三次元座標を高精度に求めることができる．

(3)　共焦点顕微鏡の構成

レーザ光源からの光を集光した点像を物体面上で走査する方法には，物体を載せているステージを移動する方法と，点像を物体面上で移動する方法がある．

ステージで観察物体を移動する方法では，顕微鏡にレーザ光源とピンホール付きの検出器を取り付けるだけで大きな改造を伴わない，広い走査範囲が可能という長所がある．その反面，ステージの位置制御を点像の大きさ以下の精度で行う必要がある，可動部が大きく高速での走査が難しいなどの短所がある．このため，通常の共焦点顕微鏡では，点像を移動させる方法が主流である．

点像を移動させて走査する方法には，ガルバノ

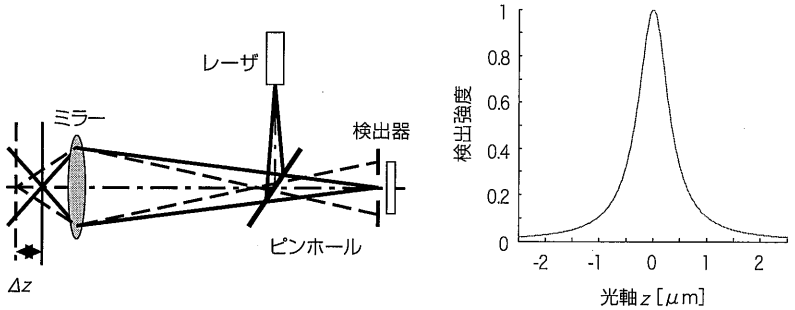


図 2.6.7　物体の移動と検出光強度

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 286

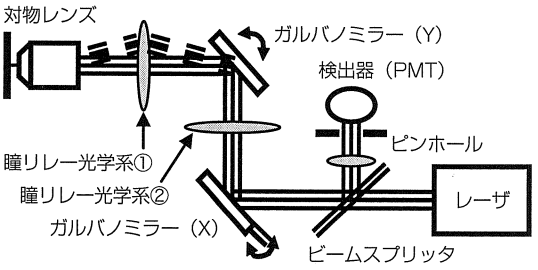


図 2.6.8　ビーム走査タイプの構成図

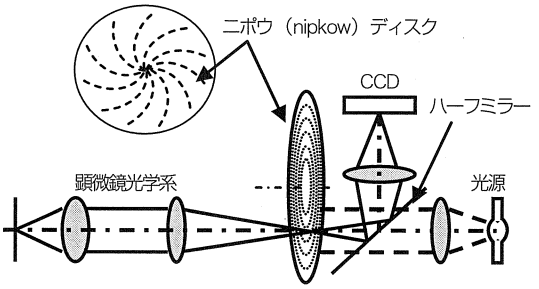


図 2.6.9　ニポウディスクタイプの構成図

ミラーなどのビーム偏向素子（スキャナ）を用いるポイントスキャンタイプとピンホール列を持つディスクを使用するディスクスキャンタイプがある．

ポイントスキャンタイプでは，対物レンズの瞳位置に入射するレーザ光の入射角 θ と，点像の光軸からの位置 R が，

$$R = f \cdot \tan\theta \qquad (2.6.1)$$

で与えられることを利用する．ここで，f は対物レンズの焦点距離である．

点像を二次元的に走査する光学系の概略構成を**図 2.6.8** に示す．瞳リレー光学系①で対物レンズの瞳位置をリレーして，その共役位置にガルバノミラー（Y）を配置する．さらに瞳リレー光学系②によって，2番目の共役位置にガルバノミラー（X）を配置する．レーザ光源からのレーザ光は，二つのガルバノミラーを反射して，瞳リレー光学系によって対物レンズの瞳位置に入射する．各ガルバノミラーが回動すると，ガルバノミラーの角度変化に対応してレーザ光の対物レンズへの入射角度が二次元的に変化する．式(2.6.1)に従って点像が物体面上を二次元的に移動する．通常，レーザ光が対物レンズに入射する角度は数度程度であり，式(2.6.1)は，

$$R = f \cdot \theta \qquad (2.6.2)$$

で近似できるので，点像の移動量はガルバノミラーの角度に比例する．

観察物体で反射したレーザ光は，照明光と同じ光路を戻り，各ガルバノミラーで反射され，ビームスプリッタで検出器（PMT：フォトマルチプライア）側の光路に分岐してピンホールに集光する．そして，観察物体を照明する点像からの光は，ガルバノミラーの回転角によらずピンホールに集光して検出される．

ポイントスキャンタイプでは，ガルバノミラーを一定速度で回動させると，式(2.6.2)から，物体面上の各点からの光強度は時系列信号として検出され，画像として表示される．ガルバノミラーの最大の振れ角を変化させることで，走査範囲が

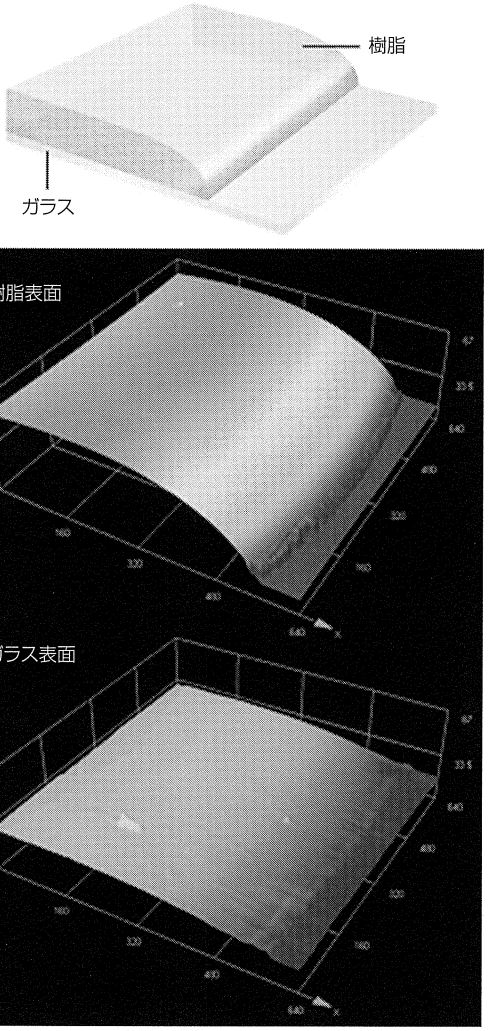


図 2.6.10　ガラス基板上の樹脂層の観察結果

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 287

変更できる．

ディスクスキャンタイプの代表例として，図2.6.9に示すニポウディスクを用いた手法がある．ニポウディスクは，ピンホール列を持ち，顕微鏡の像面上に配置され，ニポウディスクをレーザ光源などで照明すると，ピンホール列の像が物体面上に投影される．ニポウディスクのピンホール列を構成する各ピンホールの径を，ビーム走査タイプで用いているピンホール径とほぼ同じにすることで，回折限界まで絞り込まれた点像列が物体面上に投影される．そして，ニポウディスクを回転させることで，回転に同期して物体面上を点像列が移動して複数の点像が走査される．

物体面上に投影された集光点列は，物体面で反射して再びニポウディスク上の同じピンホールに戻ってくる．各ピンホールを透過した光は，リレー光学系によって撮像素子（CCD）に投影され，共焦点画像として受光される．ニポウディスクでは物体面上に投影した集光点列が互いに干渉することや隣接する集光点からの漏れ込みを無くすために，ピンホール列の間隔をピンホール径の約10倍程度に設定している．

この走査方式は，ピンホール列を用いることで走査速度はビデオレートまで速くできるが，ニポウディスク上のピンホールの密度が低いことから照明の効率が低く，観察する物体によっては共焦点像の明るさを確保することが難しくなる．

(4)　観察例

ガラス基板上に樹脂層が形成されている物体をスキャナタイプで観察した結果を，図2.6.10に示す．図の中段は樹脂層表面の三次元形状を表し，下段はガラス基板表面の三次元形状を表している．

このように，共焦点顕微鏡を用いることにより，透明な物体であれば内部構造の三次元形状を求めることもできる．

【文 献（2.6.2）】

1）藤田晢也監修，河田　聡編集：新しい光学顕微鏡〈第1巻〉レーザ顕微鏡の理論と実際，学際企画（1995）

（石渡　裕）

2.6.3　偏光顕微鏡[1),2)]

(1)　偏光

図2.6.11に示すように，特定の振動方向を持つ光を直線偏光と呼び，一般に，二つの直線偏光（偏光成分）の合成で表すことができる．この二

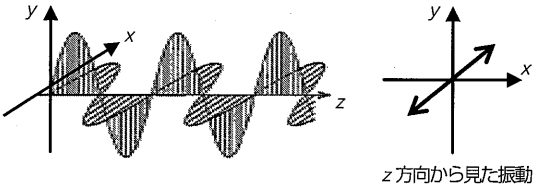


図2.6.11　直線偏光

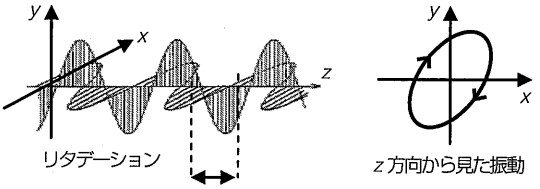


図2.6.12　楕円偏光

つの偏光成分の間に相対的な位相ズレが発生すると，図2.6.12に示すように，合成される振動の軌跡が楕円である楕円偏光になる．二つの偏光成分の相対的な位相ズレを，偏光観察ではリタデーション（retardation）と呼んでいる．リタデーション量が$\pm\pi/2$（$\lambda/4$）のときには振動の軌跡が円になるので，この状態を円偏光と分けて呼んでいる．

ガラスなどの光学的等方媒質を直線偏光が透過するとき，偏光（振動）方向によらず屈折率は一定で直線偏光の状態が保たれる．しかし，方解石や水晶などは光学的異方媒質であり，偏光方向によって屈折率が異なり，偏光の状態が変化する．このように，偏光方向によって屈折率が異なる光学特性が複屈折である．

方解石や水晶などの複屈折を持つ媒質内を光が進むときに，偏光方向によらず屈折率が一定になる進行方向があり，その方向を結晶の光学軸（C軸）と呼ぶ．光学軸が一つである結晶を1軸結晶，二つあるときを2軸結晶と呼ぶ．

光が光学軸以外の方向に進むときでも，屈折率が変化しない偏光方向があり，屈折率が変化しない偏光方向を常光と呼ぶ．常光に対し垂直な偏光方向を異常光と呼び，複屈折は常光の屈折率と異常光の屈折率の差で表される．複屈折媒質を直線偏光が透過するときに，常光と異常光の二つの偏光成分に分解すると，屈折率差に対応したリタデーションが発生する．入射する直線偏光が常光成分に対し45°方向に振動するとき発生するリタデーション量が最大になる．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 288

偏光顕微鏡の観察では，標本に入射させる直線偏光を常光と異常光の偏光成分に対応させるために，発生するリタデーション量が最大になる方向に標本を相対的に回転させている．

(2)　偏光顕微鏡の原理

複屈折を持つ物体内を直線偏光が透過すると，リタデーションが発生して楕円偏光に変化して射出する．この楕円偏光は，検光子を透過すると，図2.6.13に示すように，検光子の振動方向に対応した偏光成分のみが検光子を透過し，標本の複屈折分布に対応した強度分布が発生する．偏光顕微鏡は，この特性を利用して，偏光子で直線偏光にした光を標本に照明し，標本を透過した光を検光子で特定方向の偏光成分のみを抽出して，標本の複屈折分布に対応した強度分布を観察している．

偏光顕微鏡の観察では，偏光子と検光子の振動方向を互いに直交させて背景を暗くするクロスニコル検出と，平行にして背景を明るくするパラニコル検出の2種類の観察方法がある．

上記では，光源が狭帯域化されていることを前提にしていた．光源が広い波長域を持つ光（白色光）のときには，偏光子ではすべての波長域で直線偏光となって標本に入射し，検光子もすべての波長でその偏光成分が透過する．しかし，標本で発生するリタデーション量は波長ごとに異なり，検光子を透過する光の強度は波長によって変化する．このため，標本で発生するリタデーション量が特定の波長の1波長に近いときには，クロスニコル検出ではその波長の強度は最小になり，補色の像が発生する．このように，標本の複屈折分布を像の色の違いとして観察することもできる．

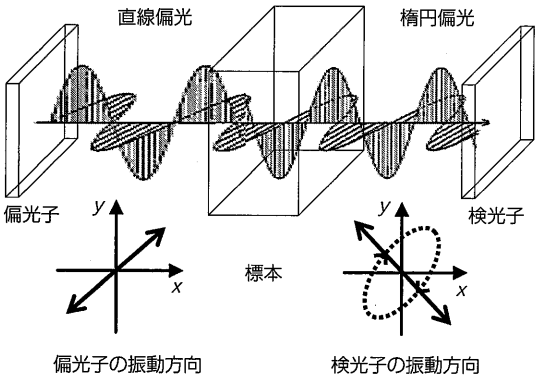


図2.6.13　偏光顕微鏡の原理

(3)　偏光顕微鏡の構成

偏光顕微鏡には，標本が持つ複屈折分布を像強度分布として観察するオルソスコープ（orthoscope）観察と，標本内を進む偏光の角度と複屈折の関係により発生する干渉縞を観察するコノスコープ（conoscope）観察の2種類がある．

偏光顕微鏡の観察では，図2.6.14に示す透過偏光顕微鏡が使用されることが多いので透過型の構成から示す．図は，オルソスコープとコノスコープの両方の観察を可能にする素子であるベルトランレンズを付加した構成で示している．

オルソスコープ観察では，標本面上の複屈折分布を観察するので，ベルトランレンズは使用せずに観察光路からはずして，通常の顕微鏡と同じ構成で使用する．

ランプからの光は偏光子で直線偏光を発生し，コンデンサレンズで直線偏光の状態で標本に照明される．標本の複屈折分布によって，各点でそれぞれ異なるリタデーションが発生して楕円偏光に変わった光は，対物レンズに入射し検光子を透過する．そして，図2.6.13で示すように，標本の

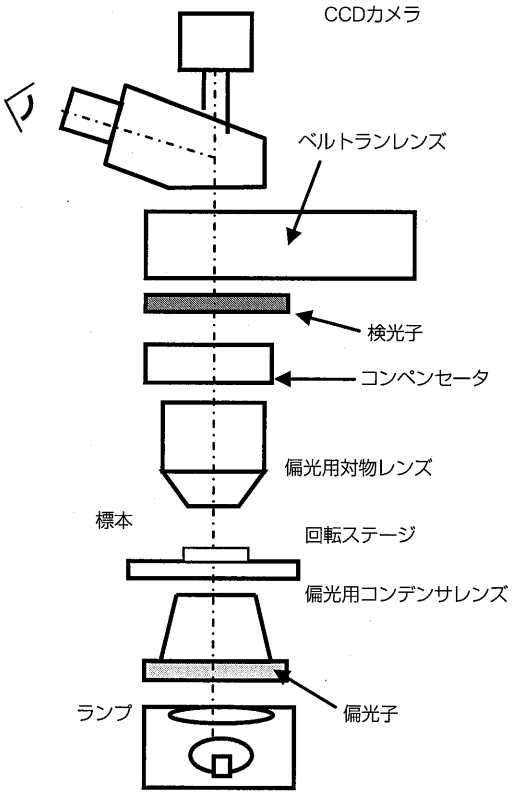


図2.6.14　透過偏光顕微鏡の構成図

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 289

複屈折分布に対応した強度分布が像面上に形成される．

コンデンサレンズの開口数（NA）は照明光の入射角度を決めているので，NAを大きくすると標本を斜めに透過する偏光が増えて，異なったリタデーションを持つ光が互いに重畳された像強度が形成される．標本の複屈折分布により近い像強度分布を得るためには，標本に垂直に入射する照明が必要であり，コンデンサレンズのNAを絞って観察することが多い．

偏光顕微鏡は，標本の複屈折分布を像強度分布として観察するだけでなく，標本で発生するリタデーション量をコンペンセータ（補償素子）を用いることで求めることができる．求めたリタデーション量から標本の複屈折を算出することも可能である．

コンペンセータは，透過する偏光のリタデーション量を任意に変化させることが可能な素子であり，変化させるリタデーション量に対応して，数種類の異なるタイプがある．コンペンセータを用いてリタデーションを求めるときには，標本上の測定したい領域の像強度が最小になるように，コンペンセータによってリタデーション量を調整する．これにより，標本で発生するリタデーションは0となるので，コンペンセータで変化させたリタデーション量が，その領域のリタデーション量に対応する．そして，標本の厚みをL，複屈折をδ_nとすると，標本で発生するリタデーション量ϕは，

$$\phi=\delta_n\cdot\frac{L}{\lambda} \tag{2.6.3}$$

で表せるので，リタデーション量と標本の厚みから，標本の複屈折を求めることが可能である．

複屈折を持つ物体は直線偏光の入射方向によって屈折率が変化する．入射する直線偏光が標本の常光成分に対し45°の偏光方向になるように標本を相対的に回転させるとリタデーションが最大になるので，偏光顕微鏡では回転ステージを用いて，標本に入射する直線偏光の方向を相対的に回転させて観察している．

複屈折を持つ物体を偏光が透過するときには，偏光が進む方向（角度）と偏光方向によって複屈折が変化する．この特性は物体の結晶構造ごとに異なるので，物体に入射する偏光の角度と複屈折の関係を求めることで，観察物体の結晶構造を特定することができる．

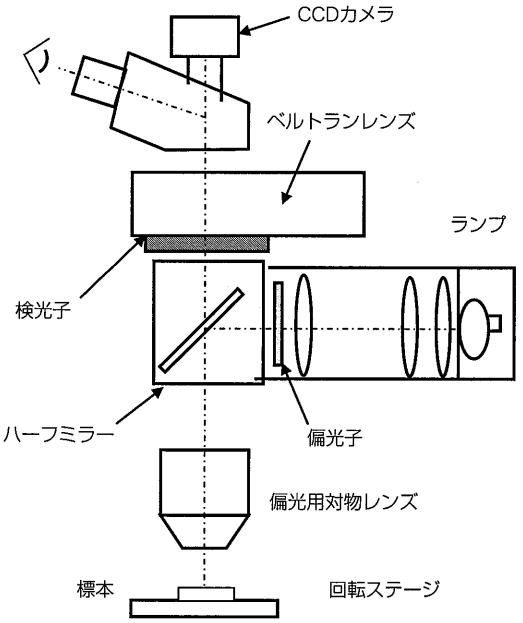


図2.6.15　落射偏光顕微鏡の構成図

コノスコープ観察は，対物レンズの瞳面上に表れるように強度分布を観察することで，標本に入射する光の入射角に対応した複屈折分布を観察する方法である．このため，対物レンズの瞳面を観察するベルトランレンズを使用する．そして，標本に入射する偏光の角度（NA）に対応した観察であるので，コンデンサレンズのNAは，対物レンズのNAまで広げて観察する．また，オルソスコープと同様に，標本に入射させる直線偏光の方向を変えるので，回転ステージが使用される．

金属表面や鉱物サンプルを観察するときには，図2.6.15に示す落射偏光顕微鏡を使用する．光源からの光は偏光子で直線偏光となり，ハーフミラーで反射されて対物レンズに入射し，標本を直線偏光で照明する．

標本に入射した直線偏光は，表面または一部内部で反射して，偏光状態が変化して再び対物レンズに入射し，ハーフミラーと検光子を透過して，標本で発生したリタデーション量に対応した強度分布が像面上に形成される．透過型と同様に，ベルトランレンズの挿脱によってオルソスコープとコノスコープを切り替えることができる．コンペンセータの使用も可能であるが，透過型と同じ配置で使用すると，コンペンセータを往復で2回透過する．このため，発生するリタデーションが2倍になる点に注意が必要である．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 290

レンズなどの光学材料を固定するときに強い外力が加わると，光弾性効果により内部に複屈折が発生して透過する偏光に乱れが発生する．偏光顕微鏡では，構成する各レンズに加わる外力の影響を小さくし，透過する偏光への外乱を最小にした専用の対物レンズとコンデンサレンズを使用している．

(4)　偏光顕微鏡の観察例

偏光顕微鏡では，標本が持つ複屈折から標本を構成する材質の特定に使用することが多く，岩石や鉱物サンプル内に含有されている種々の結晶の特定に使用する．また，溶液中に析出したビタミンや尿酸ナトリウムなどの結晶の観察に用いられている．

【文 献（2.6.3）】

1）粟屋　裕著：高分子素材の偏光顕微鏡入門，アグネ技術センター（2011）

2）坪井誠太郎：偏光顕微鏡，岩波書店（1984）

（石渡　裕）

2.6.4　ラマン顕微鏡

(1)　ラマン分光法

ラマン分光法は，ある波長の光を試料に照射したときに試料で散乱される光を測定する手法である．散乱光の大部分はレイリー散乱と呼ばれる弾性散乱であり，その波長は照射した光の波長と同じである．試料から散乱された光には，照射した光の波長とは異なる非弾性散乱がごくわずかに存在し，これがラマン散乱と呼ばれるものである．ラマン分光法とは，このラマン散乱（効果）という現象を発見したインドの物理学者 C.V.Raman（1930年ノーベル物理学賞受賞）の名前に由来したものである．

ラマンスペクトルは，縦軸を「散乱強度」，横軸を入射光と散乱光との波数差，つまり「ラマンシフト」としてプロットし，横軸の単位は赤外分光法と同様に，cm^{-1} が用いられる．ここで波数 cm^{-1} とは，光の真空中の波長を cm 単位で表して逆数としたものである．ラマン散乱光から分子の振動スペクトルを求めることができる．また，ライブラリスペクトルとの比較から物質の同定が行え，ピーク情報から構造の解析が行える．

(2)　ラマン顕微鏡の構造

ラマン顕微鏡は，光学顕微鏡に励起レーザ光を導入し，さらに分光器と接続することにより，微小領域（ミクロンオーダー）におけるラマン散乱光の観測を可能とする装置である．**図2.6.16**に，レニショー社製ラマン顕微鏡の光学系システム構成図を示す．さらに，図2.6.16のエッジフィルタ部の拡大図を**図2.6.17**に示す．

ラマン散乱を観測するための励起レーザ光として，可視領域の波長 532 nm（緑色）や 633 nm（赤色），785 nm（赤色）のレーザ光が汎用的に用いられる．さらに，紫外領域の 229 nm から近赤外領域の 1064 nm にわたる複数種の波長のレーザが用途に応じて用いられる．光のエネルギーと回折限界により，励起レーザの波長が短いほど高感度で，空間分解の良い分析結果が期待できる．一方，試料から発せられる蛍光は，ラマンスペクトルの解析を阻害するので，蛍光影響が少ない励起レーザ波長を選択する必要がある．一般には，波長が長い励起レーザ光を用いることで，蛍光影響の回避または低減が期待される．

装置内部へ導かれた励起レーザ光は，適当な大きさの光束に整えられた後，エッジフィルタ（またはノッチフィルタ）へ照射される．ここでエッジフィルタは顕微鏡への励起レーザ光導入ミラーとして用いられ，このエッジフィルタ表面で反射

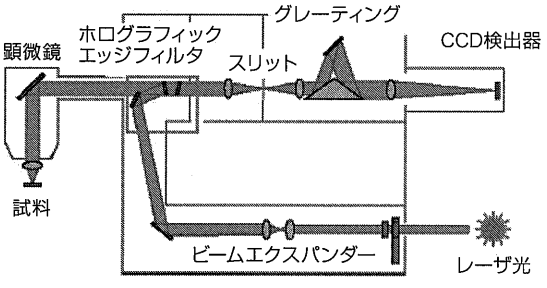


図2.6.16　ラマン顕微鏡のシステム構造図

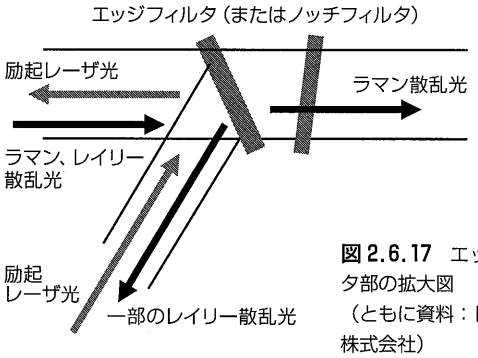


図2.6.17　エッジフィルタ部の拡大図
（ともに資料：レニショー株式会社）

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 291

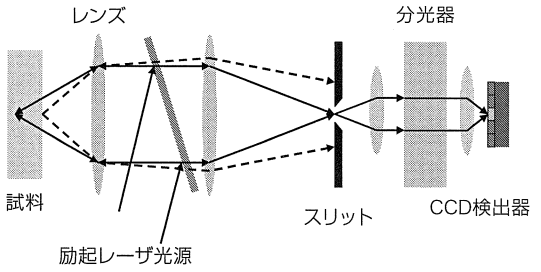


図 2.6.18　共焦点顕微光学系の模式図

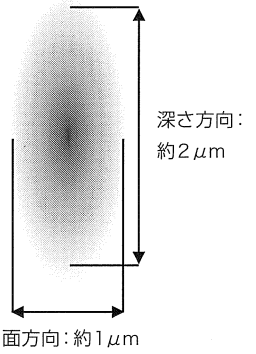


図 2.6.19　100 倍対物レンズ使用時の焦点像

したレーザ光は顕微鏡内部へ導かれて，対物レンズにより集光されて試料に照射される．

試料からのレイリー散乱光とラマン散乱光は，顕微鏡内部の光路を戻ってエッジフィルタに至る．このエッジフィルタによりレイリー散乱光はカットされ，ラマン散乱光だけを通過させる．スリット（またはピンホール）を通過したラマン散乱光はグレーティング（回折格子）により分光されて検出器へ導かれる．検出器は，複数の微小な光検出素子がライン状または二次元状に配置されたCCD検出器が用いられ，分光された各波長の光をいっせいに検出することで分析時間の短縮が図られている．

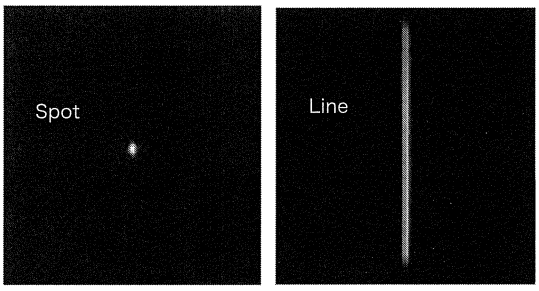
(3)　共焦点顕微光学系と空間分解

ラマン顕微鏡に共焦点光学系が採用された場合は，試料に対して非破壊での深さ方向分析が可能となる．共焦点顕微光学系の模式図を図 2.6.18 に示す．顕微鏡の対物レンズによって，試料内部に励起レーザ光の焦点を合わせて測定したとき，焦点位置からのラマン散乱光はスリットを通過するが，試料表面など焦点から離れた位置からのラマン散乱光はスリットで遮られる光学設計であり，目的の焦点位置に対して周辺部の影響が少ないラマンスペクトルを得ることが可能である．ラマン分光法と同じく分子の振動スペクトルを求める赤外分光法では，多層フィルムの深さ方向測定や内包された異物の分析を非破壊で行うことは非常に困難であるが，この共焦点光学系を採用したラマン顕微鏡は，それら非破壊分析に有効な手段となる．なお，レニショー社製ラマン顕微鏡は共焦点光学系実現のためにスリットを採用しているが，一般にはピンホールが広く用いられる．

ラマン顕微鏡において，対物レンズから照射した励起レーザ光の焦点を，照射軸に対して側面から観察したときの像を図 2.6.19 に示す．100 倍の対物レンズを用いたとき，この焦点像は面方向（X,Y 方向）で約 1 μm，深さ方向（Z 方向）で約 2 μm の大きさとなる．ラマン顕微鏡では，この像の大きさに由来してミクロンオーダーの空間分解で測定が可能となる．

(4)　高速マッピング

ラマン顕微鏡のなかでも高速マッピング機能を備えた装置は，比較的高価なハイエンドモデルに位置付けられる．指定エリアの各微小領域から得られたラマンスペクトルから目的成分の分布などが，二次元もしくは三次元画像として視覚化される．特に検出素子が二次元状に配置されたCCD検出器すなわちイメージセンサを備え，高速マッピングを可能とする装置では，その機能や出力表現はイメージング，ケミカルイメージングと称されることも多い．画像化の手段としては，一般的なピーク高さや面積，半値幅といったピーク情報に基づいた解析手法のほかに，主成分分析など多変量解析による解析手法も備えている．



(a) スポット状　　(b) ライン状

図 2.6.20　励起レーザ光の像

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 292

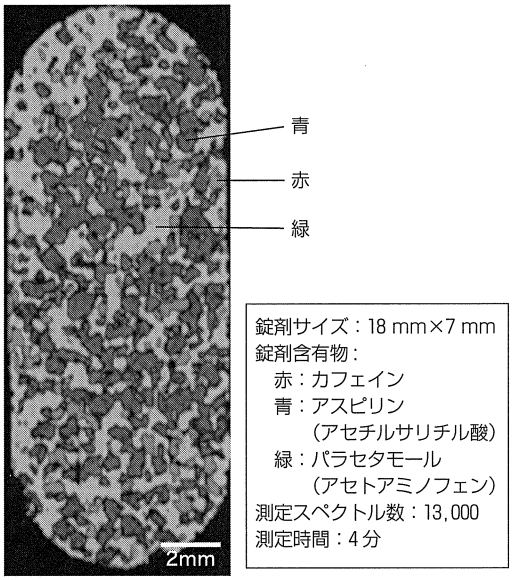


図 2.6.21　医薬品錠剤の成分分布ケミカルイメージング

一般にマッピング測定は，取得するスペクトル数に応じて測定時間も長くなる．このマッピング測定を高速，短時間で実現するため，励起レーザ光の焦点像を測定面でライン状にして測定する手法が用いられている．通常，顕微鏡の対物レンズから照射される励起レーザ光は図 2.6.20(a)に示されるようにスポット状の焦点を結ぶ．高速マッピング測定では，図(b)に示すライン状の光束を照射する．測定エリアに対して，このライン状の励起レーザ光または自動ステージが走査され，CCD 検出器による信号取込みタイミングと同期した測定が実行される．測定エリア内の各微小領域からのラマンスペクトルがいっせいに検出されることで，マッピング測定における多数のスペクトルが高速，短時間で記録される工夫がなされている．

高速マッピングの測定例として，医薬品錠剤の断面について，含有成分の分布を表現したケミカルイメージングを図 2.6.21 に示す．多数のスペクトルが比較的短時間で取得されている．評価目的に応じて錠剤全体や任意の微小エリアで測定してケミカルイメージングを出力することができる．

＊掲載図は，レニショー株式会社のカタログや WEB から許諾を得て抜粋．

（谷口　博和）

2.6.5　赤外顕微鏡

(1)　赤外顕微鏡の構造[1),2)]

赤外顕微鏡は，フーリエ変換赤外分光（FTIR）光度計本体では測定できない微小領域の赤外スペクトルを測定する手法である．赤外光源および干渉計を備えた FTIR 側から，赤外光を顕微鏡に導入するが，赤外顕微鏡の内部に光源および干渉計を備えた顕微鏡も存在する．さらに，複数の光検出素子を持ったアレイ検出器を搭載した顕微鏡も一般的になりつつあるが，単素子型検出器を搭載した赤外顕微鏡と比較すると，まだまだ高価である．

図 2.6.22 に，FTIR から赤外光を導入するタイプの一般的な赤外顕微鏡の構造を示す．

赤外顕微鏡の集光鏡（コンデンサ鏡）および対物鏡には，凹凸 2 枚の球面鏡が組み合わされたカセグレン鏡を使用しており，試料を透過/反射した赤外光は最終的に検出器上に結像される．検出器としては熱型検出器（焦電型検出器ともいう）と量子型検出器（MCT(HgCdTe)検出器）があるが，とくに赤外顕微鏡を使用する場合には，応答速度が速い，高感度である（比検出能が熱型検出器の 10 倍以上）という観点から，後者が一般的である[3)]．また，複数の光検出素子を持ったアレイ検出器（測定する波数域によって MCT 検出器や InSb 検出器を選択可能）もある．

高感度な MCT 検出器は 100 μm 角，250 μm 角の受光面を持ったものがあるが，極微小領域を測定する場合には，バックグラウンドノイズのより少ない 100 μm 角受光面の MCT 検出器がよいとされている．

赤外顕微鏡を用いた測定には，透過/反射/ATR

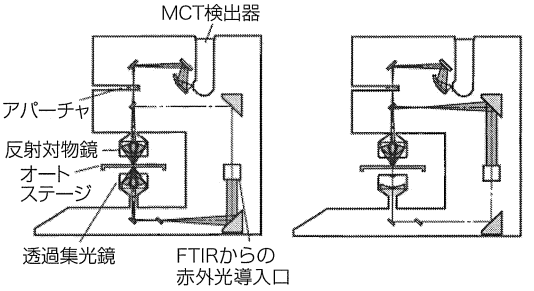


図 2.6.22　赤外顕微鏡の構造
（株式会社島津製作所資料より抜粋）

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 293

（全反射法）の3手法がある．

透過測定時は，図2.6.22(a)のようにFTIR本体から導入された赤外光が，ステージ下部のコンデンサ鏡から試料に照射され，反射対物鏡で集光される．その後，アパーチャ開口部分を通り抜けた赤外光はMCT検出器によって検出される．

一方，反射測定時は，図2.6.22(b)のようにFTIR本体からの赤外光が，ステージ上部の反射対物鏡から試料に照射され，同一の反射対物鏡で集光される．また反射測定時には，試料ステージ下部のコンデンサ鏡は使用しないため，これを取りはずすことにより，より厚い試料の測定に対応可能なタイプの顕微鏡もある．

ATR測定時は，基本的に反射測定時と同じ光路を用いているが，光路途中にATR結晶が入る．ATR結晶としてはダイヤモンド，ZnSe，Geなどさまざまな結晶がある．ダイヤモンドやZnSe結晶は可視光を透過するため，結晶を通して測定対象物を確認できるが，Ge結晶では確認できない．そこで可視観察時にはGe結晶を移動させ，ATR測定時には結晶を元の位置に戻す必要がある．移動方法としてはスライド式と回転式がある．

微小領域の測定を行う場合，可視画像上で測定領域を可変アパーチャを用いてマスキングするが，光の回折の影響を受け，検出器上ではマスキングしたサイズよりもいくぶん大きくなることが知られている．この回折の影響を除去するため，試料前後に二つのアパーチャを設置したダブルアパーチャシステムを採用している顕微鏡もある．

赤外顕微鏡のアパーチャサイズは自由に変更可能であるが，サイズが小さくなればなるほどエネルギーロスが大きくなり，ノイズが増える傾向にある（図2.6.23参照）．さらにアパーチャサイズが赤外光の波長程度になると，低波数側における光量の減少が一層大きくなり，ノイズが急増するので注意が必要である．

またアパーチャサイズを10×10 μmに絞ると，回折の影響で，得られる赤外スペクトルの1000 cm^{-1}以下の波数領域でゴーストピークが出現したり，ピークのブロードニングが起こるため，一般的に赤外顕微鏡を用いて赤外スペクトルを測定する場合の最小サイズは10×10 μm程度と言われている．

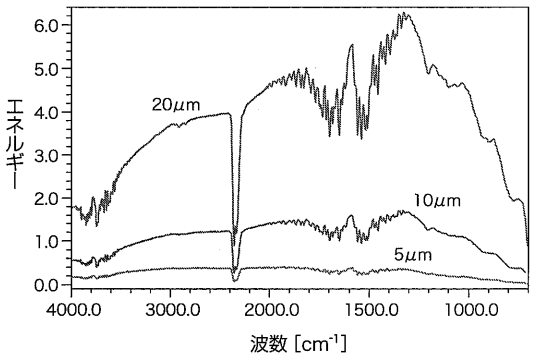


図2.6.23　アパーチャサイズと光量の関係（顕微反射法）

(2)　顕微透過法

顕微透過法は，赤外顕微鏡を用いた測定手法の中で最も一般的であり，他の手法に比べて多くの光量を利用できるため，ノイズが少なくなる傾向にある．ただし，試料が厚すぎるとピークが飽和し，得られる赤外スペクトルは粗悪なものとなってしまう．通常は試料をサンプリングした後，ダイヤモンドセルやKBrプレートを用いて圧縮し，薄く引き伸ばす前処理を必要とする．得られた赤外スペクトルのもっとも強いピーク強度が吸光度表示で$A=1$以上（透過率表示では%$T=10$以下）の場合は，ピークが飽和している可能性が高いため，再度サンプリングすることを勧める．

(3)　顕微反射法

顕微反射法は，金属上の試料を反射測定する手法であり，試料を透過した赤外光は金属上で反射し，再度試料を透過して検出器に導入される．そのため，得られる赤外スペクトルは顕微透過法と同様なスペクトルになる．

金属上の試料が厚い場合，図2.6.24に示すように，試料を透過した赤外光は金属まで届いたとしても，試料表面までは戻って来ず(図の点線)，表面で反射した微弱な赤外光（信号）のみしか得られない（図の実線）．

このような場合，得られる赤外スペクトルは一般的な形状とは異なり，微分形に歪んだような形

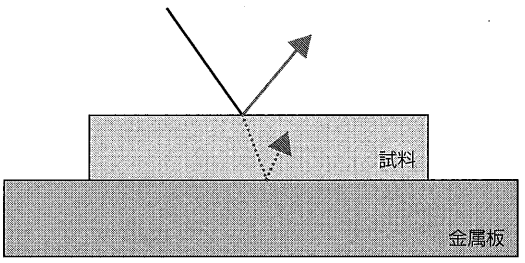


図2.6.24　試料が厚い場合の顕微反射法の概略図

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 294

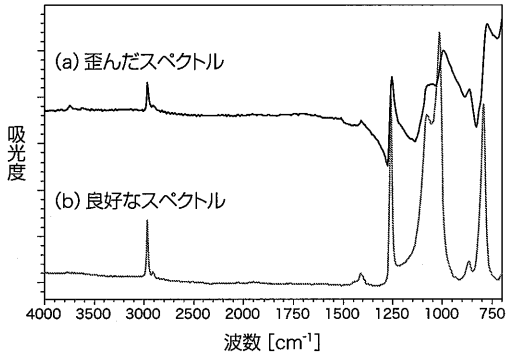


図 2.6.25　有機シリコーンの反射測定結果

状となる．これは表面反射スペクトルと呼ばれており，クラマース-クローニッヒ解析（K-K 解析）と呼ばれるデータ処理を行うことにより，一般的な赤外スペクトルに変換することが可能である．

試料に光散乱特性がある場合には，屈折率分散の影響を受けて，得られる赤外スペクトルが図 2.6.25(a)のように歪むことがある．これはクリスチャンセン効果と呼ばれている．

(4)　顕微 ATR 法

顕微 ATR 法は，利用可能な赤外光量が 3 手法のうちで最も少ない．しかしながら，試料が表面にあれば，前処理なく測定可能な非常に便利な手法である．顕微 ATR 法の場合，試料とプリズムを密着させることにより測定が可能であるが，密着性の良し悪しが，得られる赤外スペクトルの質に大きな影響を及ぼす．

図 2.6.26 に傾斜した試料にプリズムを密着させたイメージ図を示す．

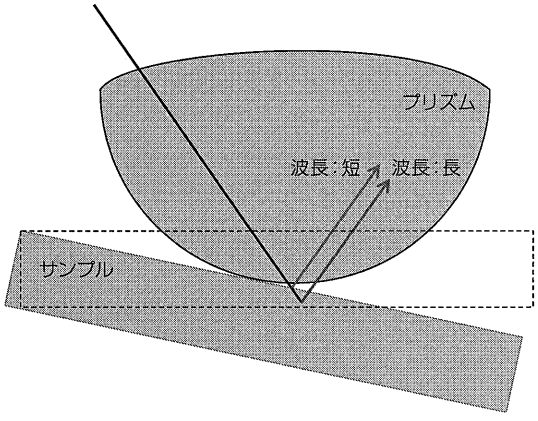


図 2.6.26　傾斜面測定のイメージ

顕微 ATR 法において，赤外光の試料への潜り込み深さは波長依存性を持ち，波長の長い光ほど試料内深くまで潜り込むことが可能である．上記のように，試料面にわずかな傾斜がある場合，波長の長い光しか試料内に潜り込むことができない．結果として得られる赤外スペクトルは，長波長側，つまり低波数側のみしかピークが検出できないことになる．

【文 献（2.6.5）】

1) 西岡利勝，寺前紀夫編著：実用分光法シリーズ－赤外顕微分光法，アイピーシー
2) 西岡利勝，錦田晃一，寺前紀夫監修：顕微赤外・顕微ラマン分光法の基礎と応用，技術情報協会
3) 島津 FTIR TALK LETTER, Vol. 12, 13

（村上　幸雄）

2.6.6　近接場顕微鏡

試料に隣接した媒質から光が入射し，試料-媒質界面において全反射現象を起こすと，試料内に浸み出し光が発生する．たとえば，図 2.6.27 のように，媒質 1，2 の屈折率 n_1，n_2 に $n_1 > n_2$ の関係があるとする．図のように，θ_1 が十分小さい場合には，スネルの法則 $n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2$ に従い，$\theta_1 < \theta_2$ となるように透過光が生ずる．θ_1 が臨界角 $\theta_c = \sin^{-1}(n_1/n_2)$ の時に θ_2 は 90° となり，θ_1 がそれより大きいと，媒質 2 への光の透過は起こらず，入射光は 100% 反射される．この時，媒質 2 には図 2.6.28 に示すように，光の波長程度の距離で減衰するあるいは浸み出す光，すなわちエバネッセント場が発生する．この光は，反射される前に一定の距離だけ界面に沿って媒質 2 内を伝搬する（Goos-Hänschen 効果[1]）ので，媒質 2 の界面付近では有限の距離内から入射した光が重なりあって局所強度が強くなる．この強い局所場を利用して，媒質 2 の中に分布させた試料を励起し，光学的に観測する方法がニアフィールド顕微観察法である．

観測方法としては，遠方（far-field）で信号光の検出を行う近接場顕微鏡（図 2.6.29）と，先端を細くした光ファイバプローブの先に発生するエバネッセント場を用いて，走査プローブ顕微鏡として観測する走査近接場顕微鏡とがある（図 2.6.31）．光ファイバを用いた場合には，光の入射方法と検出方法について四つの組合せがあり，それぞれ図 2.6.30 のような名前が付されている．多くの詳しい解説が出版されている[2),3)]．以下では，far-field 観察と，光ファイバを用いたコレク

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 295

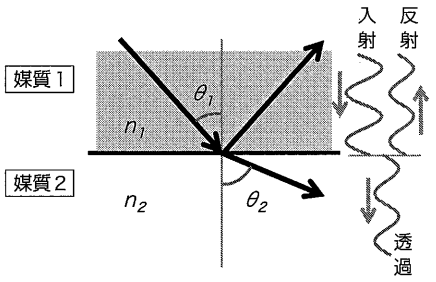


図 2.6.27　光の反射（$\theta_1<\theta_c$，$n_1>n_2$）．右側には光電場のプロファイルを示す

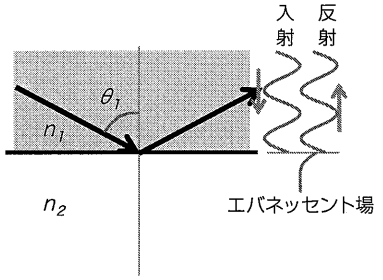


図 2.6.28　光の全反射によるエバネッセント場の発生（$\theta_1>\theta_c$）

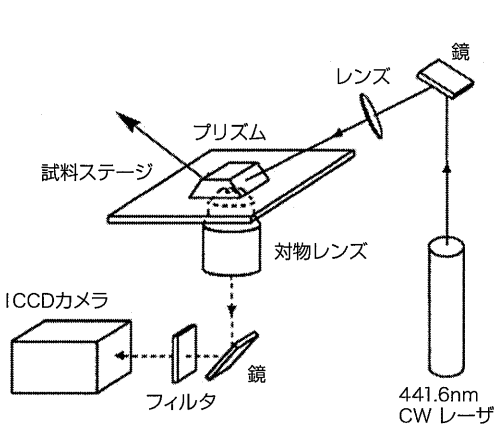


図 2.6.29　篠原らによる近接場顕微鏡の配置[5]

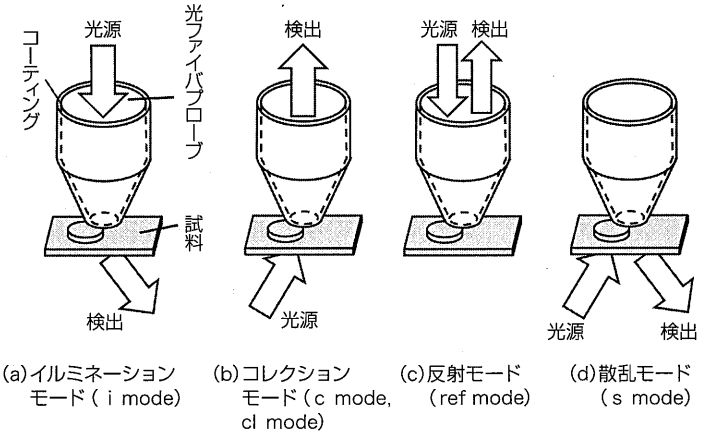


図 2.6.30　走査近接場顕微鏡の四つのモード

ションモードの近接場観察について例を挙げる．これら以外の光近接場を用いた観察としては，回折格子に伴うエバネッセント場を用いた近接場顕微鏡がある[3]．

(1)　近接場顕微鏡（far-field 観察）

近接場顕微鏡は Guerra によって初めて実現された[4]．図 2.6.29 には，篠原らによる近接場顕微鏡の実験配置を示す[5]．観察配置は通常の油浸対物レンズを用いた落射配置の顕微鏡と同様であるが，試料への入射角 78 度がカバーガラスの臨界角 74.5 度を超えている．励起光は，カバーガラス裏面で全反射する際に，対物レンズ側にエバネッセント場を形成する．このエバネッセント場の深さは光学配置に依存するが，この例では，144 nm である．このように，近接場顕微鏡では励起光の侵入深さを制限することにより，溶液の背景の蛍光を抑えて，ガラス表面ごく近傍の分子の発光の観察をすることができる．この顕微鏡の深さ方向の分解能を上げるためには，できるだけ屈折率の高いカバーガラスを用いることが必要である．ちなみに Guerra らによる最初の近接場顕微鏡[4]は，対物レンズを励起光学系と集光光学系の両方に用いるものであった．

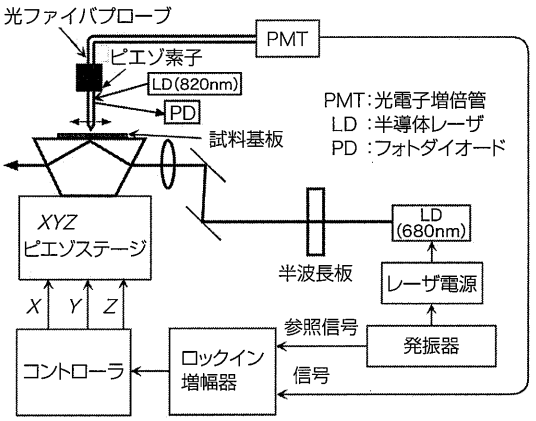


図 2.6.31　コレクションモード（c mode）の NSOM の例[6]

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 296

(2)　走査近接場顕微鏡

走査近接場顕微鏡（NSOM：near-field scanning optical microscope）では，結像のためのレンズを用いずに，先をとがらせ側面をコーティングした光ファイバ・プローブを用いる（図2.6.30）．光プローブ先端にはファイバ内の進行波と結合するエバネッセント場が伴う．NSOMは，このエバネッセント場のフィードバックを用いたプローブ顕微鏡ということもできる．その意味でフォトントンネリング顕微鏡とも呼ばれる．図2.6.30(a)のイルミネーションモードでは，このエバネッセント場が試料表面上の分子などを光励起する．図(b)のコレクションモードでは，下方から光励起された分子の発光が光プローブ先端のエバネッセント場と結合し，ファイバ内に光を放出する．図(c)の反射モードでは，エバネセント場と試料との電磁気学的な相互作用が光プローブ内の反射率に反映される．図(d)の散乱モードでは，光プローブは下方空間の試料中の光反射現象に変調を加える．これらの観察の際の空間分解能は，プローブの先端径で決まる．

ここでは，コレクションモード（c mode）のNSOMの例（図2.6.31）について述べる[6]．この例の試料は，index matching oilを用いて台形型のdoveプリズムに貼り付けられ，全反射配置で半導体レーザからの680 nmの光により励起されている．プリズム表面上に発生したエバネッセント場は，プリズムから離れるにつれてだんだん弱くなり，試料の幾何学形状の影響も受ける．このエバネッセント場は光プローブによって散乱され，光プローブのエバネッセント場と結合してファイバに入り，光電子増倍管で検出される．局所的に散乱された電場の強度をもとにフィードバックをかけて，チップを走査する．この装置例では，光ファイバには振動するピエゾ素子が装着されており，光ファイバにかかる剪断力も感知することができる．半導体レーザからの光は20 kHzで変調されており，信号はロックインアンプで増幅された．試料-プローブ間距離が20 nmの間で，散乱される光が線形に急増するのでこれをフィードバックに用いている．

光ファイバプローブのコーティングは，最も外側はアルミニウム，中間がMgF_2，内側はAgである．不必要な散乱光が発生しないように，目的物質以外は十分平坦な試料がよい．試料-プローブ間距離はおよそ5 nmであり，s-偏光入射の方が画像が静かで測定に適すると報告されている．この装置で観測された最も細い構造は4 nmであった．

さて，一般に光学過程が双極子近似で取り扱えるのは，光電磁場の強度分布が，観察する試料を構成する分子などのサイズの範囲で一定とみなせる時である．NSOMの場合には，エバネッセント場の電場強度変化がnmオーダーで，分子などのサイズに近いため，この双極子近似が成り立たない時がある．一般的にはこのような場合には，電気四重極子遷移など高次の光学遷移[7]も誘起される．NSOMの場合も，この効果を考えないと画像が正しく評価できないと指摘されている[3]．

【文 献（2.6.6）】

1) N.-H. Shen, J. Chen, Q.-Y Wu, T. Lan, Y.-X. Fan, and H.-T. Wang: Optics Express 14, 10574 (2006), and references therein.
2) 辻内順平他編：光学技術ハンドブック，朝倉書店（2002）
3) 河田　聡編：超解像の光学，学会出版センター（1999）
4) J. M. Guerra: Applied Optics 29, 3741 (1990)
5) K. Shinohara, G. Kato, H. Minami and H. Higuchi: Polymer 42, 8483 (2001)
6) U. M. Rajagopalan, S. Mononobe, K. Yoshida, M. Yoshimoto and M. Ohtsu: Jpn. J. Appl. Phys. 38, 6713 (1999)
7) S. Tojo, M. Hasuo and T. Fujimoto: Phys. Rev. Lett. 92, 053001 (2004)

（水谷　五郎）

2.6.7　光第2高調波（SHG）顕微鏡

強い単色でコヒーレントな光が物質に入射するとき，入射光波長のちょうど半分の波長を持った光，すなわち2倍の光子エネルギーの光が放出される場合がある．この現象を光第2高調波発生（SHG：optical second harmonic generation）と呼び，得られる光を(光)第2高調波あるいはSHG光と呼ぶ．この波は，周波数ωの入射光$\vec{E}_0 e^{-i\omega t}$

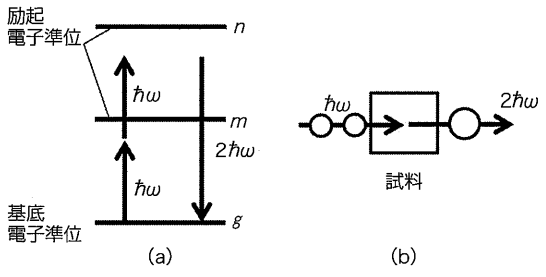


図2.6.32　光第2高調波発生（SHG）の遷移図と光子融合の模式図

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 297

によって媒質中に誘起される2次の非線形分極，

$$P_i^{(2)}(t)=\varepsilon_0\sum_{j,k=x,y,z}\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_{SHG}=\omega+\omega)\times E_{0j}(\omega)E_{0k}(\omega) \quad (2.6.4)$$

が波源となって発生する．この現象は，図2.6.32(b)に示すように，光子二つが媒質中の分子や固体に作用し，それらが合体して2倍の光子エネルギを持つ光子が発生することに相当する．式(2.6.4)において$\chi_{ijk}^{(2)}$の主要な項は，

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_{SHG}=\omega+\omega)=\frac{N}{2h^2}\sum_{m,n}\frac{\mu_{gn}^i\mu_{nm}^j\mu_{mg}^k}{(\omega_{ng}-2\omega-i\gamma_{ng})(\omega_{mg}-\omega-i\gamma_{mg})} \quad (2.6.5)$$

であり，相当する遷移は，図2.6.32(a)で模式的に表される[1]．ここで，μ_{gn}^iは遷移双極子のi座標成分の量子力学的なgn行列成分，γ_{ng}は状態nとgの間の緩和定数である．gは基底状態を表し，Nは分子の密度である．式(2.6.5)によれば，入射の2光子エネルギー$2\hbar\omega$が電子準位nとgのエネルギー差$\hbar\omega_{ng}$に，あるいは入射の光子エネルギー$\hbar\omega$が電子準位mとgのエネルギー差$\hbar\omega_{mg}$に等しい時に$\chi_{ijk}^{(2)}$は増大する．SHGにより発生する光は式(2.6.4)の$P_i^{(2)}$の絶対値の2乗に比例するので，光第2高調波の強度は，入射するレーザの強度$I(\omega)=|E_0(\omega)|^2$の2乗に比例し，

$$I_{SHG}(2\omega)\propto I(\omega)^2 \quad (2.6.6)$$

となる．2次の非線形感受率$\chi_{ijk}^{(2)}$は対称中心を持つ構造の媒質ではゼロである[1]．例えばfcc構造を持つ金属や，あるいは液体の水のように分子がランダムに配向している場合もSHGは禁制である．一方で，閃亜鉛鉱型構造を持つGaAsのような結晶は構造に中心対称性がないので，SHGを強く発生する．

SHG光をマッピングする顕微鏡，SHG顕微鏡では，対称中心のない微視的構造を持つ物質の分布が観察できる．SHG顕微鏡では，励起光として低い光子エネルギー$\hbar\omega$の光を用いるので，観測する2倍の光子エネルギー$2\hbar\omega$においてレイリー散乱や発光などの背景シグナルがゼロであり，像のコントラストがよい．また染色などのラベリングをせずに目的物質の観察ができるというメリットがある．SHG顕微鏡の空間分解能は，SHG光の波長，すなわち励起光の半分の波長の回折限界で決まる．SHG光の発生効率は，1.1.1(2)項で述べた位相整合条件に左右される．SHG顕微像は可干渉性が高く，レーザの進行方向により強く発生する特徴を持つが，蛍光などに比べてシグナルの絶対強度が弱い．このために検出器として高感度のものを用い，光子エネルギー$\hbar\omega$のレーザ光除去フィルタを検出器の直前に置いて像を得る．また，この可干渉性の理由で，励起光をきつく絞った走査型顕微鏡の場合には，SHG強度が位相不整合Δkに強く依存し，像の解釈は単純でないので注意を要する[2]．

近年，SHG顕微鏡は，生体への応用例が多い[3),4)]．生体分子はキラルな分子から成り立っており，キラルな分子の構造は，中心対称性を持たないからである．モードロックNd：YAGレーザの1.064 μmの光やTi：Al_2O_3レーザの0.79 μmの光は生体材料をよく透過するので，これらの光を材料の中で集光すると，強度の2乗に比例して，その集光点からSHG光が発生し，それを走査することにより，三次元像が得られる．例えば，コラーゲン分子は筋肉組織などの中でよく配向しており，SHG光を強く発生する．したがって，SHG顕微鏡はコラーゲンを主成分とする筋肉，皮膚などの組織や，そこで発生する癌や腫瘍の検出に用いられる．そのほかの生体系としては，脂質やミオシン，チューブリン，膜電位差像等の応用例がある．非生体系においては，ナノ粒子，強誘電体ドメイン，液晶，デンプンの観察の例などがある．

図2.6.33に，Ambekarらが用いた走査型のSHG顕微鏡の配置を示す[5]．この装置では，チタン・サファイアレーザから出た波長800 nmの出力パルスを，ピエゾ素子によってXY二次元方向に鏡をチルトさせ仰角を変化させながら，ダイ

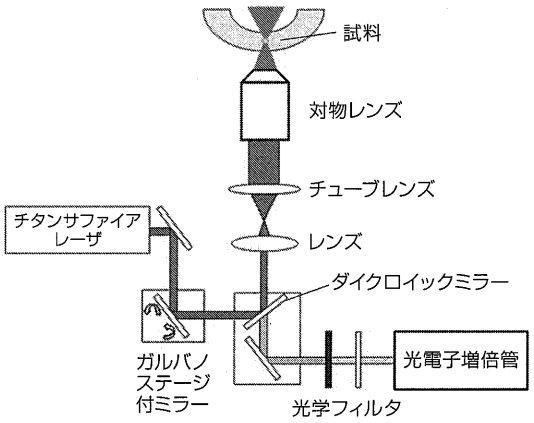


図2.6.33　Ambekarらによる光第2高調波顕微鏡の実験配置[5]

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 298

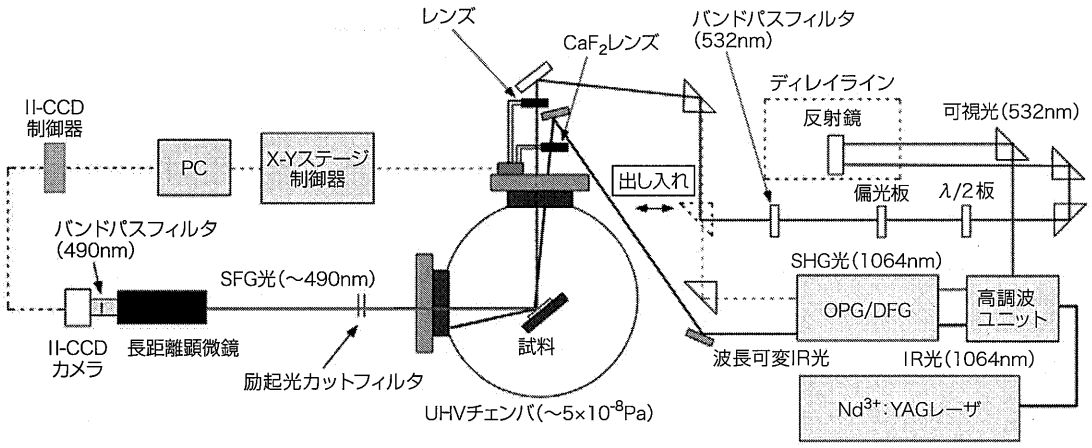


図 2.6.34　宮内らによる超高真空 SHG/SFG 顕微鏡．OPG/DFG は光パラメトリック発生器/差周波発生器を意味する．SHG 顕微鏡として動作する場合には，1064 nm の光をプリズムで選択し，バンドパスフィルタなどを 532 nm を選択するものに変更する[7]

クロイックミラー（DM）で反射させ，対物レンズを用いて試料上の1点に集光する．集光点は試料上で走査される．試料より発生した SHG 光は，DM を透過し，レーザ光遮断フィルタ，SHG 選択フィルタによってレーザ光の直接反射光を取り除かれてから光電子増倍管により計測される．ほかに，励起ビームを広く照射し，結像面に二次元検出器を置いて像信号を蓄積する方法も用いられる[6]．

SHG 許容となるような中心対称性を持たないもう一つの代表的な構造は，表面界面である．表面界面の構造は，それらの面における鏡映操作に対して自分自身に重ならない．したがって，表面界面は一般に，中心対称ではなく，SHG 許容である．特にバルクの構造に中心対称性があり，SHG が禁制である物質については，表面からの SHG が選択的に観測される．SHG を用いれば，表面から数層，特に第1層の表面格子や吸着子の電子準位や構造の配向を反映した像が選択的に得られる．ただしこの場合，SHG 強度は非常に弱い．

真空槽中の表面 SHG 像観察のために，長距離顕微鏡を用いた顕微鏡の構築も試みられた[7]．**図 2.6.34** には，宮内らが組み立てた超高真空 SHG/SFG 顕微鏡を示す．時間幅 30 ps，光子エネルギー 1.17 eV の入射光を超高真空中の試料に入射角 45 度でゆるく集光し，反射方向に放出された光子エネルギー 2.33 eV の光をフィルタで選択して，長距離顕微鏡で結像する．空間分解能としては 10 μm 程度の観測ができる．表面においては，反射方向に SHG 光が発生するので，この SHG 顕微鏡では，試料面が集光レンズの軸と垂直になっていない．この場合，入射光をほぼ平行光にして焦点深度を深くしてあり，SHG 像はシルエット効果により二次元検出器上に投影される．

SHG が中心対称な構造を持つ媒質のバルクにおいて禁制であるという選択則は，光と物質の電磁気学的相互作用について双極子近似の範囲内で扱うときのみ成り立つ．一方，一般にはバルクからの電気双極子が放出する SHG 光よりおよそ3桁ほど弱いが，物質内の電気四重極子からも SHG 光が放出される．この SHG 光は，表面 SHG 光と同じ程度の強さの場合があるので，表面 SHG の詳しい解析の際には，電気四重極子の寄与も考慮しなければならない[8]．

【文 献（2.6.7）】

1) R. W. Boyd: *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego (1992)
2) H. Yokota, J. Kaneshiro and Y. Uesu: Physics Research International 2012, 704634 (2012)
3) 高松哲郎：バイオイメージングがわかる，羊土社（2005）
4) S. Brasselet: Advances in Optics and Photonics 3, 205 (2011)
5) R. Ambekar et al.: J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 4, 223 (2011)
6) H. Sano et al.: J. Appl. Phys. 87, 1614 (2000)
7) Y. Miyauchi et al.: Surface Science 603, 2972 (2009)
8) J. E. Sipe, D. J. Moss and H. M. van Driel: Phys. Rev. B 35, 1129 (1987)

（水谷　五郎）

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 299

2.6.8　光和周波（SFG）顕微鏡

試料媒質に二つの周波数のレーザ光パルスを入射させると，2種類の光子が図2.6.35(b)に示すように合体し，それらの光の周波数の和の周波数を持った光が発生する．この現象を光和周波発生（SFG：optical sum frequency generation）という．これは媒質中に誘起される非線形分極，

$$P_i^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \sum_{j,k=x,y,z} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_{SFG} = \omega_{vis} + \omega_{IR}) \times E_{vis0j}(\omega_{vis}) e^{-i\omega_{vis}t} E_{IR0k}(\omega_{IR}) e^{-i\omega_{IR}t} \quad (2.6.7)$$

が発生源となって起こる電磁波の放射である．ここで特に ω_{vis} を可視光，ω_{IR} を分子振動などに共鳴した赤外光（3 μm～20 μm）とするものを，赤外可視和周波発生（infrared-visible SFG），あるいは振動共鳴和周波発生（vibrationally resonant SFG）と呼び，赤外光の波長を掃引することにより振動分光法として用いられる．ここで，式(2.6.7)中の2次の非線形感受率テンソル $\chi_{ijk}^{(2)}$ は，物質の構成分子や単位格子の非線形分極率テンソル $\vec{\alpha}_q^{(2)}$，

$$\left(\alpha_q^{(2)}\right)_{\xi\eta\zeta} = \frac{1}{2\omega_q} \frac{\partial \alpha_{\xi\eta}}{\partial Q_q} \frac{\partial \mu_\zeta}{\partial Q_q} \frac{1}{\omega_{IR} - \omega_q + i\gamma_q} \quad (2.6.8)$$

と，

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{1}{\varepsilon_0} NL(\omega_{vis} + \omega_{IR}) L(\omega_{vis}) L(\omega_{IR}) \times \sum_{\xi\eta\zeta} < T_{ijk\xi\eta\zeta} > (\alpha_q^{(2)})_{\xi\eta\zeta} \quad (2.6.9)$$

の関係を持つ[1]．式(2.6.8)の中で μ_ζ は分子座標 ζ 方向の赤外吸収の双極子であり，$\partial\alpha_{\xi\eta}/\partial Q_q$ はラマン分極率である．Q_q は振動モード q の振幅，ω_q はそのモードの固有振動数，γ_q は準位幅である．式(2.6.9)で N は分子の密度，L は局所場補正係数，T は分子座標系から実験座標系への変換行列であり，＜　＞は統計平均操作を表す．式(2.6.8)より，この現象は赤外吸収，ラマン散乱の両方が活性な振動モードについて活性となる．図2.6.35(a)を見れば，SFGは赤外吸収とアンチストークスラマン散乱が立て続けに起こった現象とも見ることができ，式(2.6.8)が理解できる．

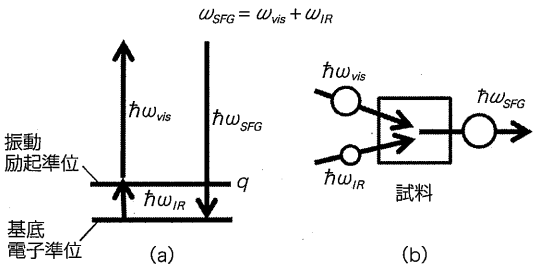


図2.6.35　光和周波発生（SFG）の基礎過程

SFGは，中心対称性のある構造を持つ結晶や分子では禁制である．この意味で，この現象は赤外分光やラマン分光とは異なった選択率をもつ振動分光法として有用である．注目したい原子群の振動数に赤外光の光子エネルギーを合わせ，光和周波光の強度をマッピングすると，対称中心を持たない分子，たとえばキラルな構造を持つ分子や，表面原子や表面に吸着した分子，界面の分子などの分子振動像を選択的に観測できる顕微鏡となる．これを光和周波（SFG）顕微鏡と呼ぶ．この顕微鏡は，1999年にFlörsheimerらにより最初に実現された[2]．

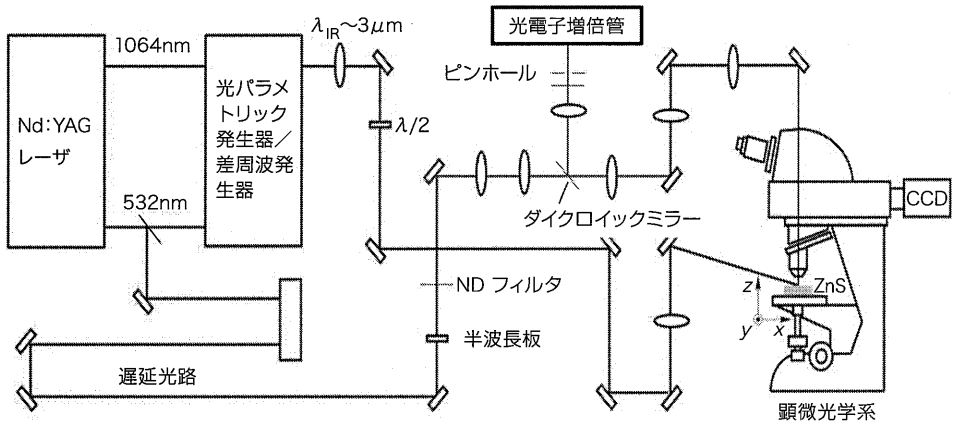


図2.6.36　Locharoenratらによる共焦点光和周波顕微鏡[4]

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 300

顕微鏡装置の構成は，試料の同一点を同一時刻に照射する周波数 ω_{vis} と ω_{IR} の2本のパルスレーザ光と，その試料から出たSFG光を像観察する系よりなる．その際，赤外光の波長を変化させると，分子や格子の各振動モードの振幅分布に敏感な計測ができる．

図2.6.36は，Locharoenratらが構築した共焦点機構と組み合わせた光和周波顕微鏡である．この例では，モードロックNd：YAGレーザの倍波である波長532 nmの光と，同じ光で励起した光パラメトリック発生器からの波長3 μmの光を励起光として用いる．532 nmの光パルスを用いて通常の共焦点顕微鏡の光学系を組み，それに加えて試料上に波長3 μmの光を532 nmの光と時間的空間的に重なるように入射させる．発生した光和周波は，対物レンズを通り，532 nmの励起光が来た光路を逆走して，ダイクロイックミラーで反射され，ピンホールを通り，さらに532 nmの光をカットして光和周波（波長460～500 nm）を通す光学フィルタによって選択され，光電子増倍管で検出される．空間分解能は約0.5 μmと報告されている[3]．

2本の励起光を同軸とし，透過側に対物レンズを置き，フィルタで励起光を除去して測定する例もある[5]．また，2.6.6項で紹介した光ファイバの近接場効果により，SFGを空間選択して観測した例もあり，空間分解能0.19 μmが報告されている[6]．

真空槽などの中の試料表面からのSFG像を結像するのは特殊な工夫が必要である．超高真空でのSFG顕微鏡の例としては，前項で紹介した宮内らのものがあり，NA=0.2，焦点距離500～1000 mmの長距離顕微鏡を使用し，部分的に水素が脱離したH-Si(111)について空間分解能10 μm程度で観測した[7]．励起光ビーム内の光の強度ムラの影響を軽減するためにビームは掃引し，蓄積時間は1画面につき10分であった．また励起光のNAを非常に小さくして焦点深度を深くすることにより，試料の傾きによる周辺の像のボケを防いだ．

一方Hoffmannらは，回折格子による回折を用いて，斜め入射の表面に対しても，全面で像が結ぶ光学系（**図2.6.37**）を実現している[8]．図において，試料の像は反転してブレーズ付回折格子上に投影される．すなわち試料の右側は回折格子の右奥側に，試料の左側は回折格子の左手前側に投影される．ここで，すべての場所で投影された試料の像は，回折格子面上に焦点があっている．次に回折格子に達した光のうち，目的のSFG光子エネルギーを持つ光が回折格子と垂直方向に回折され，さらにSFG以外の波長の光が，フィルタで除去されたのちに，CCDカメラの撮像面に結像される．この光学系においては，SFG像を間接的に放射する回折格子面全体が検出器面上に結像しており，斜め入射により発生する収差の発生がうまく回避されている．

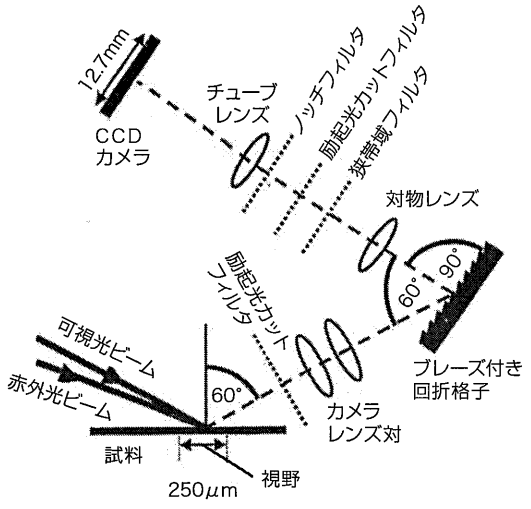


図2.6.37　Hoffmannらによる SFG顕微鏡

【文 献（2.6.8）】

1) J. A. Belkin et al.: Phys. Rev. Lett. 85, 4474 (2000)
2) M. Flörsheimer et al.: Langmuir 15, 5437 (1999)
3) N. A. Tuan, Y. Miyauchi and G. Mizutani: Jpn. J. Appl. Phys. 51, 122402 (2012)
4) K. Locharoenrat, H. Sano and G. Mizutani: Physica Status Solidi (c) 6, 304 (2009) [Erratum 6, 1345 (2009)]
5) K. Inoue et al.: Appl. Spectr. 64, 275 (2010)
6) R. D. Shaller and R. J. Saykally: Langmuir 17, 2055 (2001)
7) Y. Miyauchi et al.: Surface Science　603, 2972 (2009)
8) D. M. P. Hoffmann et al.: Rev. Sci. Instr. 73, 3221 (2002)

（水谷　五郎）

2.6.9　その他の顕微鏡

市販のフェムト秒レーザおよび波長変換素子の発展と普及に伴い，前項で述べたSHG，SFG顕微鏡以外にも非線形光学的な顕微法が多く用いられるようになってきた．特に，医学試料や生物材料をさまざまな非線形光学顕微鏡で同時観察する例が見られる[1]．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 301

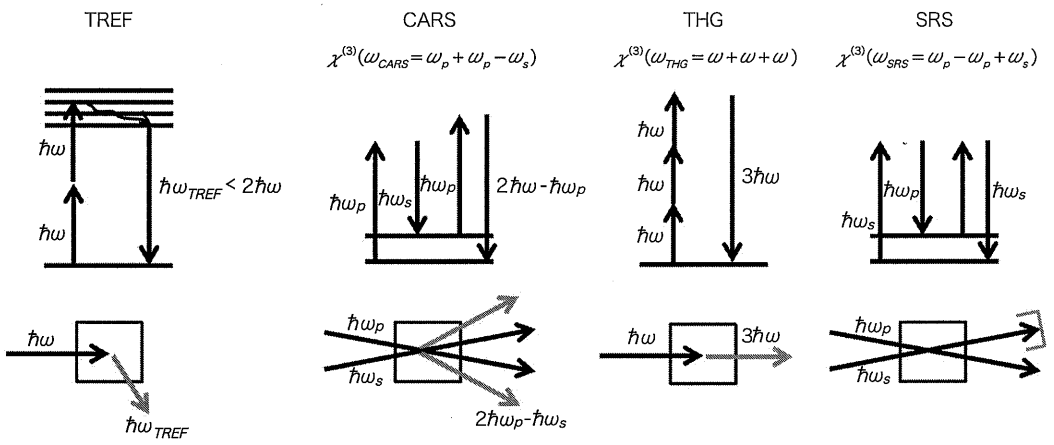


図 2.6.38　いろいろな非線形光学効果

図 2.6.38 に，これらの非線形光学現象を模式的に示す．これらの非線形光学現象の強度は，物質または分子特有の共鳴を利用することでコントラストが生ずるので，蛍光顕微鏡のように試料を染色しないでも，物質種，分子種を識別した画像が得られる．これらの測定は，図 2.6.39 に示すように，一つの系で同時測定ができるように組み合わせたものもある．以下，それぞれの現象について詳細を述べる．

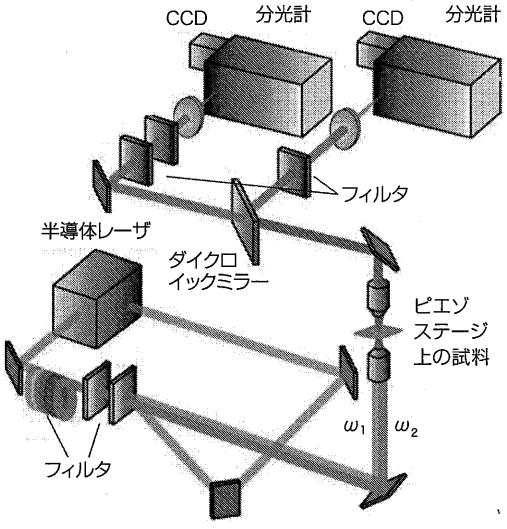


図 2.6.39　複数の非線形光学顕微鏡の組み合わせ．この例では CARS,SHG,THG 顕微鏡を組み合わせている[5]

(1)　2 光子励起蛍光顕微鏡

TPEF（two-photon excited fluorescence）は 2 光子励起蛍光である．この現象では図 2.6.38 に示すように，2 個の光子が立て続けに電子準位を励起し，フォノンなどを放出した後，別の電子励起状態に移動してそこから蛍光を発生する．蛍光物質では一般に，光吸収バンドより発光バンドが低いエネルギー位置にあり，それより低いエネルギー域は透明域である[2]．したがってたとえば，ランプなどの光で光吸収バンドに共鳴する光で試料を 1 光子励起しても，光は試料表面で吸収されてしまい，試料の内部まで励起することができない．しかしパルスレーザ光を用いた TPEF では，蛍光バンドの半分の光子エネルギーの透明領域の光により，試料全体の深い位置まで励起することができる．そして 2 倍の光子エネルギー付近の発光を観察できるので，試料の奥深くまで三次元顕微観察ができる．また空間分解能が発光波長の回折限界によって決まるので，1 光子励起の蛍光に比べると空間分解能が優れている．

(2)　CARS 顕微鏡

CARS（Coherent anti-Stokes Raman scattering）とは，図 2.6.38 に示すように ω_p，ω_s の周波数の 2 本の励起ビームを試料に入射した時に，$2\omega_p-\omega_s$ の光がコヒーレントに出射される現象をいう．この現象は四光波混合とも呼ばれる．この現象は周波数差 $\omega_p-\omega_s$ が固体中の分子振動に共鳴する時に強くなるので，$\omega_p-\omega_s$ の関数として信号強度を計測すれば，試料中の分子の振動スペク

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 302

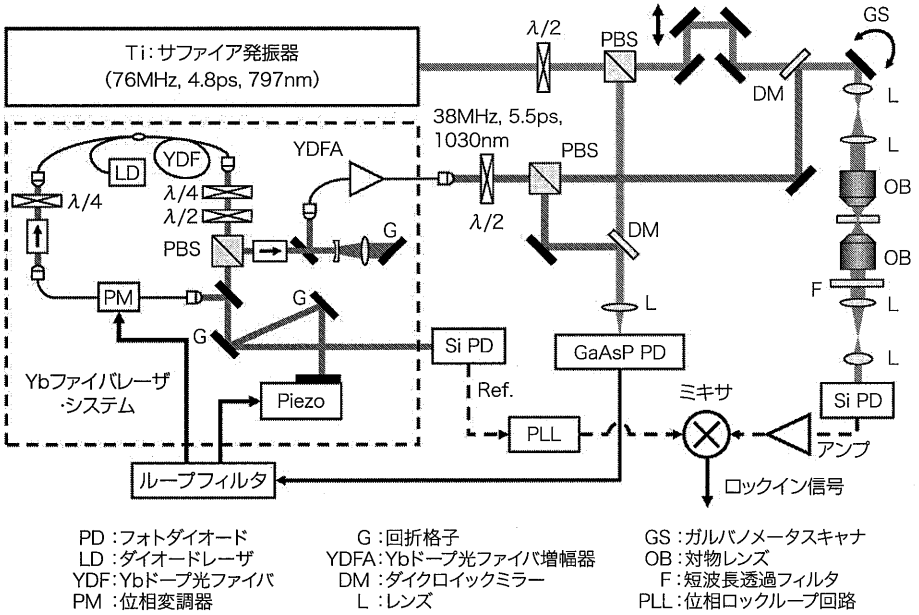


図 2.6.40　誘導ラマン散乱顕微鏡の観察配置[6]

トルが得られる．CARSでは，非線形感受率$\chi^{(3)}$($\omega_{CARS}=\omega_p+\omega_p-\omega_s$)の実部を観察するので，注目しているモード以外のモードのピークのすそ野がスペクトル上で重なり，ピーク形状を変形させることがある[3]．像取得の際には，図2.6.38に示したように，波数ベクトルの保存則によって，$2\omega_p-\omega_s$の光のみを分離し，さらにフィルタなどを通して信号波長のみを選択し，二次元検出器で測定する．また走査型の測定では，2本の励起光を同軸に入れ，信号光を分光器で分離することもある[4]．この現象は，ω_pもω_sも可視光なので，赤外光なしに振動スペクトルが得られるという利点がある．強度は自発ラマン散乱より強いので，測定スピードが速く，ビデオレートで観察が可能である．

(3)　光第3高調波発生（THG）顕微鏡

光第3高調波発生（THG：third-harmonic generation）は，非線形感受率$\chi^{(3)}(\omega_{THG}=\omega+\omega+\omega)$により$\omega$の入射光を入射すると$3\omega$の光が発生する現象である．この現象は前項と前々項で述べたSHG，SFGとは違い，どのような対称性の媒質中でも起こる．観測は図2.6.38，図2.6.39に示すように，励起光の透過方向に検出器を置き，ωの光をフィルタや分光器で取り除いて検出する．THG顕微像においては，生体物質の界面からのシグナルが強いとされている[3]．

(4)　誘導ラマン散乱（SRS）顕微鏡

誘導ラマン散乱（SRS：stimulated Raman scattering）顕微鏡では，CARS顕微鏡と同じように，分子振動エネルギーと等しいエネルギー分だけ離れた光子エネルギーを持つ2本のビームを入射させる．観測するのはCARSと異なり，高周波数の方のビームの透過強度である（図2.6.38）．$\omega_s-\omega_p$が分子振動エネルギーと等しくなると，高周波数の光子が低周波の光子に変換され，高周波数の光の透過強度が10^{-5}のオーダー分減少する．実際の観測では，図2.6.40の梅村らの例のように，低周波数の光をチョッパなどで変調し，高周波数の光をロックイン検出するなどして，この変化を観察する．シグナルが自発ラマン散乱よりずっと強いうえに，観測は非線形感受率$\chi^{(3)}(\omega_s=\omega_p-\omega_p+\omega_s)$の虚部を見るので，非共鳴成分が互いに干渉することなく周波数軸上のピークのコントラストがよいとされている[6]．

【文 献（2.6.9）】

1) 高松哲郎：バイオイメージングがわかる，羊土社（2005）
2) 櫛田孝司：光物性物理学，朝倉書店（1991）
3) S. Brasselet: Advances in Optics and Photonics 3, 205 (2011)
4) L. Tong and Ji-Win Cheng: materialstoday 14, 264 (2011)
5) Hiroki Segawa et al.: Optics Express 20, 9551 (2012)
6) W. Umemura et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 51, 022702 (2012)

（水谷　五郎）

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2寒☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 303

2.7 X線・放射線を利用した分析法・顕微鏡法

2.7.1 X線光電子分光法（XPS）・X線光電子回折法（XPED）

(1) X線光電子分光法（XPS）

X線光電子分光法（XPS：X-ray photoelectron spectroscopy）[1]は，物質材料の元素・組成分析を行う手段として幅広く利用されている手法である．我々はX線を試料表面に照射し，光電効果により放出される電子のエネルギーとその強度を調べることで，試料を構成する元素と量，組成を調べることができる．さらにXPSでは，スペクトルに見られる光電子ピークのエネルギー変化，いわゆる化学シフトを利用し構成元素の化学状態を知ることができる．このような特徴から，XPSはESCA（electron spectroscopy for chemical analysis）とも呼ばれる．20世紀中頃よりカイ・シーグバンらによって精力的に研究，開発が進められたXPSは，その後，固体表面分析手法としても注目され，角度分解法による表面深さ方向分析や光電子回折現象を利用した表面構造解析に応用されるなど大きく発展を遂げた．

(a) XPSの原理

光電子放出プロセスとそのエネルギーダイアグラムを図2.7.1に示す．エネルギー$h\nu$を持つX線を試料に照射すると，内殻準位に束縛された電子が励起され，運動エネルギーE_kを有する光電子として放出される．このとき，内殻電子の結合エネルギーをE_b，仕事関数をϕとしてエネルギー保存則により次式が成り立つ．

$$h\nu = E_k + E_b + \phi \qquad (2.7.1)$$

結合エネルギーとは，内殻に束縛された電子を原子核より遠く切り離した状態まで変化させるのに必要なエネルギーであり，元素さらには電子軌道でその大きさが異なる．一方，仕事関数とは，励起された光電子が試料表面から飛び出すのに必要なエネルギーである．金属表面でおおよそ4～6 eVであり，単結晶表面の場合，その面方位によって大きさが少し異なる．ただし，XPS測定時には，式(2.7.1)に試料表面の仕事関数ϕではなく，装置の仕事関数ϕ'が入る．励起用X線はAl Kα（1487 eV）やMg Kα（1254 eV）などのエネルギーが分かっている特性X線が用いられる．XPS測定において我々が知りたいのは結合エネルギーである．電子エネルギー分析器（分光器）により試料から放出される光電子の運動エネルギーを測定することができれば，式(2.7.1)よりフェルミ準位基準の結合エネルギーを正確に求めることができる．結合エネルギーの大きさから試料の元素識別ができるため，光電子のエネルギーの分布，いわゆる光電子スペクトルは結合エネル

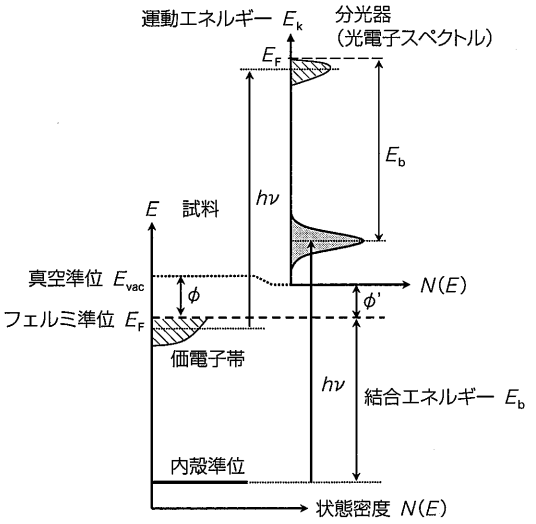


図2.7.1 光電子分光の原理（光電子スペクトルとエネルギー準位の関係）

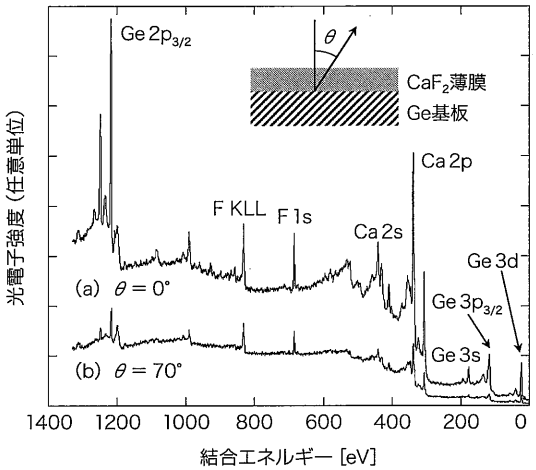


図2.7.2 Ge(111)上に形成したCaF_2薄膜の光電子スペクトル．光電子の検出角度θはそれぞれ0°(a)と70°(b)

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 304

ギーに対して光電子検出強度をプロットし，図示する．

図2.7.2に，CaF_2表面より得られたX線光電子スペクトルを示す．スペクトル中には，Ca 2p(E_b=350 eV）やF 1s(E_b=686 eV）等の試料の構成元素に帰属される光電子ピークが観測される．また光電子放出によって生成された空孔は，それより高いエネルギーレベルにある電子の遷移により埋められる．電子遷移により生じた利得分のエネルギーは，そのまま放出されるか，他の電子を励起してオージェ電子を放出する．図2.7.2には，内殻の光電子ピークとともにCa LMM(E_k=290 eV）やF KLL(E_k=650 eV）といったオージェ電子ピークも同時に観測されている．

(b) XPSの装置

XPS測定装置は，X線源，電子分光器，光電子検出器から構成され，試料から放出された光電子は，電子分光器によりエネルギー分析される．高いエネルギー分解能が得られるという観点から，XPSでは半球型電子分光器を利用することが多い．試料から放出された光電子を半球型電子分光器へと導く円筒型の入射レンズは，XPS装置の性能を決める重要な部分である．位置敏感検出器や蛍光板およびCCDとの組合せにより，二次元面上で光電子を検出して，エネルギー分布や角度分布の同時取得も可能である[2),3)]．また，最近では，励起源として硬X線を利用し，高耐圧仕様のXPS装置を用いることで高エネルギーXPS（HAXPES）の測定も可能になっている．光電子の運動エネルギーが高いため，表面のみならず試料奥深くの埋もれた界面の状態を調べるのに有効である．

(c) 化学シフト

光電子スペクトルに現れるピークの結合エネルギーからは，元素識別と同時に，化学状態識別が行える．同じ元素の同じ内殻電子であっても，化学状態の違いを反映して，結合エネルギーが少しだけ変化するからである．原子が他の原子と結合し，分子軌道を形成するときの結合エネルギーの変化を化学シフトと呼ぶ．この化学シフトの例として代表的なものは，シーグバンが発表したトリフルオロ酢酸エチルのC 1s XPSスペクトルである[4)]．スペクトルには四つのC 1sピークが観測され，それぞれが分子内の四つのC原子に対応している．現在では，化学シフトに関するデータが数多く蓄積されており，それらのデータを参照することによって，注目原子の化学状態を知ることができる．

ここで，電荷ポテンシャルモデルを用いて化学シフトに関する基本的な考え方を記す．ある原子が他の原子と結合した場合，結合に寄与する価電子の軌道が変化し，電荷移動が生じる．この電荷移動の大きさは，結合する二つの原子の間の電気陰性度の大小で定性的に理解できる．トリフルオロ酢酸エチルの両端にある二つのC原子を比較すると，$-CH_3$基と$-CF_3$基とでは，H原子よりもF原子の電気陰性度が大きいため，$-CF_3$基のC原子の持つ電荷が，より正となる．内殻電子は，束縛されている原子核の電荷が正であるほど，より安定で，エネルギー準位が深く（低く）なる．したがって，$-CF_3$基のC 1s電子のほうが，$-CH_3$基のそれよりも結合エネルギーが大きく観測される．

一方，C原子と結合したFおよびH原子の持つ電荷は負で，二つを比べるとF原子の方がより負となる．これら結合した周囲の原子が作る電荷ポテンシャルの変化は，上記の結合エネルギーの変化を打ち消す傾向にある．トリフルオロ酢酸エチルの場合，電荷ポテンシャルモデルを用いた解釈が正しいことが分かるが，電荷の変化だけで説明できないことも多い．その場合，光電子放出プロセスにおける空孔形成後の緩和現象を考慮に入れるとよい．結合エネルギーは光電子放出における始状態と終状態のエネルギー差であるから，内殻正孔を遮蔽するよう変化する安定化現象に大きな差があると，緩和エネルギーの差が化学シフトに寄与してくる．

図2.7.3は，MoのXPS測定の例である．一番

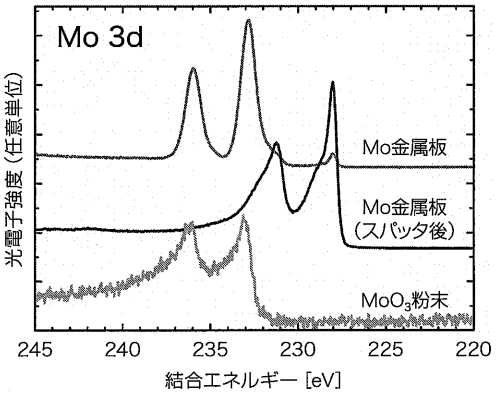


図2.7.3　Mo 3dのX線光電子スペクトル

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 305

上のスペクトルはMo金属板，真ん中はそのMo金属板の表面をアルゴンイオンビームでスパッタした後のもの，一番下はMoO_3粉末から得たものである．三つスペクトルの比較から，Mo金属板の表面が酸化層で覆われていること，その酸化表面をアルゴンスパッタにより削り取ることで金属Moのスペクトルが得られること，化学シフトの大きさから酸化表面のMoの価数は，MoO_3粉末と同じ6価であることが分かる．

(d) 角度分解測定と深さ方向分析

X線を試料に照射すると，X線は試料奥深くまで侵入し電子を励起するが，検出にかかるのは試料表面近傍の原子より放出された光電子のみである．原子から飛び出した電子の多くは，真空へ放出される前に試料内部で散乱されてエネルギーを失い，放出されることなく試料に吸収されてしまう．試料から光電子が放出されるときの脱出深度は，光電子が持っている運動エネルギーに依存する．電子の非弾性散乱平均自由行程のエネルギー依存性を示したユニバーサルカーブから，光電子の運動エネルギーが1000 eVの場合，XPSで測定している深さは，おおよそ20 Åと考えることができる．

実験では，試料最表面のみに関する情報を知りたい場合もあれば，試料内部の埋もれた界面や深さ方向の組成分布を知りたい場合もある．このような深さ方向分析には，XPSの角度依存性を調べる方法や，スパッタやエッチング法により表面を削り出しながらXPS測定を行う方法がある．スパッタ法は，表面から内部の奥深くまで調べることのできる方法であるが，削り出しによる表面改質は避けられない．一方，角度分解法は非破壊分析であるが，表面のごく浅い領域しか調べることができない．ここでは角度分解法による深さ方向分析について解説する．

一般に，光電子の検出方向を試料表面法線方向から表面に近い方向に変えていくと，光電子の検出強度が著しく低下する．これは検出方向が表面に近くなるに従い，表面の深い領域からの光電子を検出できなくなるためである．光電子の取出し角度がθ（表面法線とのなす角度）のときの検出深さλ_dは，平均自由行程λを用いて，次式で表せる．

$$\lambda_d = \lambda\cos\theta \qquad (2.7.2)$$

取出し角度θが大きくなるに従い，検出深さλ_dは小さくなる．取出し角度が異なるときのXPSスペクトルの変化を図2.7.2に示す．Ge(111)表面上にCaF_2薄膜を形成し，表面垂直方向(a)と表面に近い角度方向(b)で測定した．図(a)と比べて図(b)では，Ge 3dなどの下地Geからの光電子のピーク強度が減少し，Ca 2pやF 1sなどの表面に形成したCaF_2薄膜からの光電子ピークの強度が相対的に増大している．このように，深さ方向に試料中の元素が均一に分布していないときには，取出し角度によってスペクトルに見られる各光電子ピークの相対強度が変化する．

(2) X線光電子回折法（XPED）

(a) 光電子回折の原理と特徴

原子から放出された光電子は，周囲にある他の原子により散乱される．このとき単結晶表面のように原子が規則的に配列していると，回折現象が生じて表面の構造を反映した散乱パターンが観測される．この現象をX線光電子回折（XPED：X-ray photoelectron diffraction）[5]という．図2.7.4に，光電子回折における散乱プロセスを示す．X線により励起された電子は，試料内で散乱されず表面からそのまま放出されるもの（直接波）と，放出原子周りの原子によって散乱されてから真空中に放出され検出されるもの（散乱波）に大別される．直接波と散乱波は互いに干渉しあい，位相条件によって強めあったり弱めあったりする．その結果，放出角度に依存した強度変化が生じ，回折パターンが形成される．X線光電子回折法では，光電子の放出角度分布から表面構造に関する情報を得ることができる．

光電子回折の大きな特徴は，XPSがそうであるように，元素識別と化学状態の識別機能を備えていることであり，元素別，さらには化学状態別に，光電子回折パターンの測定が可能である．図2.7.2のCaF_2表面から得られたXPSスペクトル

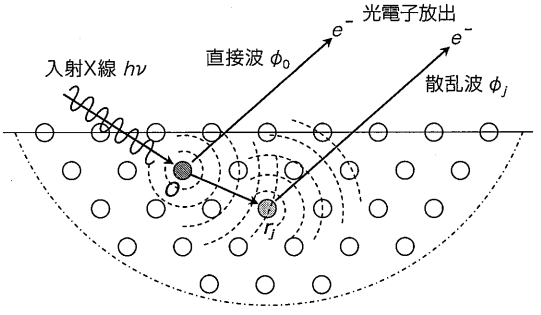


図2.7.4　光電子回折の原理

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 306

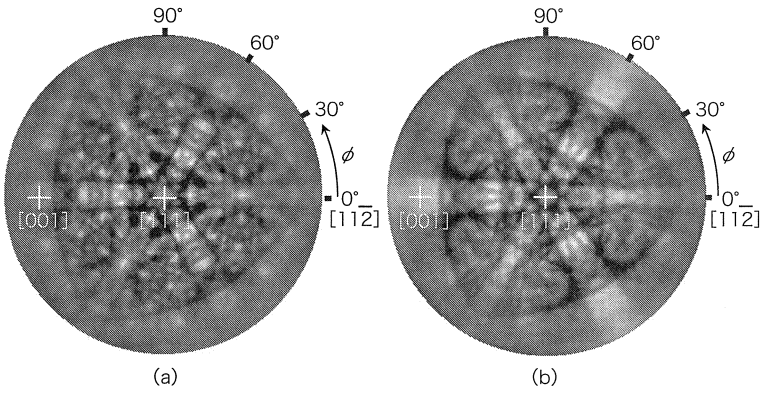


図 2.7.5　CaF_2(111)表面からのCa　2p(a)およびF 1s(b)スペクトルの光電子回折パターン

からCa 2pおよびF 1sの光電子ピークに着目し，その回折パターンを測定して，図2.7.5を得た．Ca 2p光電子はCa原子から放出されて周囲のCaとF原子によって散乱される．同様に，F 1s光電子は，F原子から放出され周囲の原子に散乱される．Ca原子に対する周りの原子配列とF原子に対する周りの原子配列が異なり，また光電子の運動エネルギーも同じではないので，散乱により形成される二つの回折パターンも，その違いを反映し異なるものが得られる．このように光電子回折は放出原子周りの局所的な構造に関する情報を含んでおり，放出原子周囲の原子が規則配列していれば，その構造を反映した回折パターンが形成される．

尾張らは，GaAs(110)表面のAs 3d光電子の回折パターンを測定した[6]．単結晶のへき開表面から得られた角度分布は，回折効果による特徴的な強度分布を示しており，試料が規則的な原子配列をした清浄表面であることを示す．また，試料表面をアルゴンスパッタすると，光電子強度の角度依存性は小さくなる．これは，表面がスパッタにより削り取られ，規則的な原子配列に乱れが生じたためである．アルゴンスパッタは，試料の奥深くの周期構造を乱すものではないので，光電子回折パターンが，バルクではなく，表面の構造を反映したものであることが理解できる．さらに試料を400度で加熱すると，清浄表面と同様の角度分布が観測される．このように，光電子回折は表面の構造規則性の有無を知ることができ，その角度パターンの変化から表面構造の変化を調べることができる．

(b) 光電子回折の装置

光電子回折装置は，XPSと同様に試料から光電子をたたき出すための励起用X線源，光電子スペクトルを測定するための電子分光器と検出器から構成される．XPS測定では，できるだけ多くの光電子を検出できるよう電子の取込み角度を数度から十数度まで拡げて測定を行うのに対し，光電子回折では，電子の取込み角度範囲を±1度以下に制限し測定を行う．光電子回折装置として最もポピュラーなタイプは，半球型の電子分光器を用い，円筒型入射レンズの入り口に取込み立体角を制限するためのアパチャー（チャンネルアレイ）を取り付けたものである[7]．

図2.7.6に，角度分解能の違いによる光電子回折パターンの変化を示した．図(a)は，通常のXPSで利用される角度積分タイプの集光レンズ（取込み角度範囲は±5度）を用いて測定したもので，

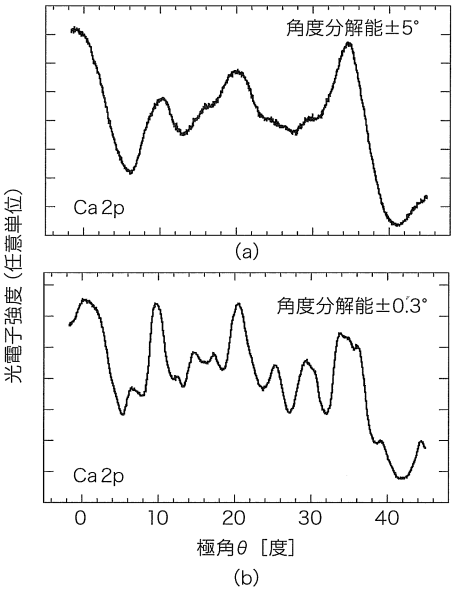


図 2.7.6　CaF_2(111)表面からのCa 2p光電子の回折パターン．角度分解能によるパターンの違い

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 307

回折効果による強度変化が観測される．一方，図(b)は角度分解タイプの入射レンズ[8]（角度分解能は±0.3度）を用いて測定したもので，強度変化がより急峻になり，回折効果による微細構造も観測される．現在，多くのXPS装置が電子の取込み立体角を自由に設定でき，また1度以下の高角度分解能測定も行えるため，汎用装置においても光電子回折測定が可能となっている．しかしながら，角度分解能を1度以下に制限すると，光電子の検出強度が著しく低下するなどの問題から，さまざまな工夫が施されたアナライザが開発されている[2),3)]．

光電子回折では，スペクトル測定に加えて角度分布の測定が必要となるため，測定時間が長くなる傾向にある．そこで，試料回転を必要としない角度分布同時検出タイプのアナライザも開発されている．表示型球面鏡分析器は，全角度同時検出タイプのアナライザ[3)]であり，試料から放出された光電子が，分光器内で，ケプラーの法則に従って楕円軌道を描き，電子の放出角度情報を失うことなく検出器まで導かれる．試料を回転させて回折パターンを測定するタイプとは異なり，入射X線と試料表面，分光器の関係が固定されている．この特長を活かし，円偏向光源と組み合わせて光電子角度分布の円二色性を測定すると，前方散乱ピークの回転（視差）を利用した原子配列の立体視（立体原子顕微鏡）が可能になる（2.2.6参照）．

(c) 光電子回折による表面構造解析

光電子が原子で散乱されるときの特徴は，散乱強度が原子ならびの方向に増大する前方散乱現象である．図2.7.7は，Ca原子に電子が衝突し散乱されたときの散乱強度の角度依存性を示す．散乱角度$\theta=0°$，すなわち衝突電子の進行方向と同方向に前方散乱される電子は他の角度よりも散乱強度が大きく，光電子のエネルギーが500 eV以上では，その前方散乱効果が顕著になる．光電子回折では，角度分布に観測される前方散乱ピークの位置（角度）から原子結合軸方向を直感的に知ることができ，またその特徴から光電子回折は角度敏感な手法と言える．このように光電子回折では，前方散乱ピーク，あるいは実験結果と理論計算との比較から表面構造を決めることができる．

光電子回折の角度敏感性を利用した構造解析の例を示す．大森らは，InP(100)表面に硫黄をサーファクタントとして吸着させ形成したCaF_2薄膜の光電子回折パターンを測定したところ，CaF_2薄膜の膜厚が1モノレイヤ(ML)と22.9 MLのときの両方で，前方散乱ピークが観測された[9)]．これはCaF_2がInP表面上で島状成長（図2.7.8(a)右）してエピタキシャル薄膜を形成することを示している．かりにCaF_2薄膜が層状成長であるならば，膜厚が1 MLのときの電子散乱は図(a)左

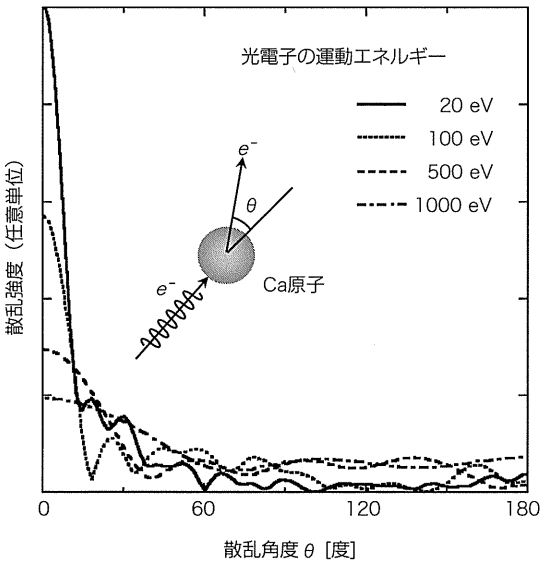


図2.7.7　Ca原子に対する光電子散乱における角度分布のエネルギー依存性

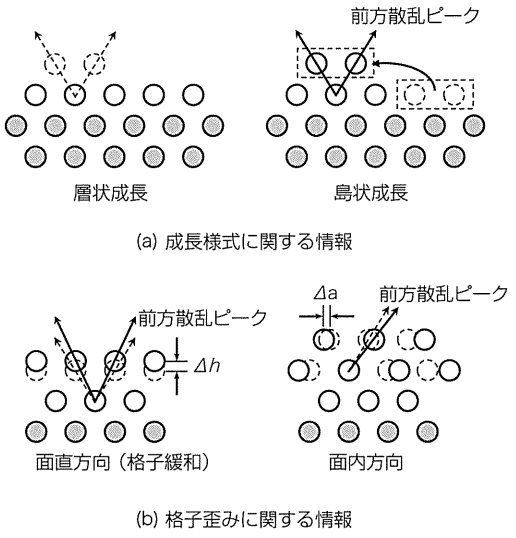


図2.7.8　光電子回折の前方散乱ピークから得られる構造情報

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 308

のようになり，前方散乱ピークは角度分布に現れないからである．また，前方散乱ピークの有無だけでなく，その現れる角度に着目することで，表面の原子配列の変化を知ることもできる．1 MLのCaF_2薄膜では，前方散乱ピークが22.9 MLのときよりも高角度側（表面に近い方向）へシフトした．図(b)に示すように，前方散乱ピークの出現方向の変化は，表面における格子歪みによるものと考えることができる．すなわち，CaF_2薄膜が1 MLのときには，表面の面内方向に格子が伸びた構造になっていて，さらに22.9 MLのときには，CaF_2の単結晶と同じ格子間隔へと変化することを示している．

実際の光電子回折の構造解析では，表面の構造モデルを仮定して1回散乱あるいは多重散乱を考慮に入れた数値計算を行い，実験結果との比較を行う[10]．それから試行錯誤的にモデルを変えながら実験結果をよく再現する構造モデルを決定する方法がとられる．

(d) シンクロトロン放射光を用いたエネルギースキャン測定

シンクロトロン放射光を用いると，励起X線のエネルギーを連続的に変えることができるため，光電子回折現象を用いた異なる表面構造解析が可能となる[11]．前述のとおり，光電子回折の効果は，光電子の直接波と散乱波の干渉の結果生じる光電子強度の角度依存性として観測できる．他方，励起エネルギーを変え，光電子の運動エネルギーが変化すると，干渉条件が変わり，光電子強度に影響する．この光電子強度の光電子運動エネルギー依存性（入射X線エネルギー依存性）を調べ，理論計算との比較から表面構造解析を行うこともできる．前方散乱ピークが結合軸を反映し角度敏感であるのに対して，光電子回折のエネルギースキャン測定は原子間の結合距離に敏感な測定手法である．

(e) 光電子ホログラフィへの応用

光電子回折における表面構造解析は，構造モデルを仮定して理論計算を行い実験結果との比較を行うものであり，構造モデルの最適化は試行錯誤作業である．一方，光電子回折における角度分布パターンを，参照波（直接波）と物体波（散乱波）の干渉パターンであるホログラムと見なし，フーリエ変換によって原子配列像を再生する方法もある[12]．

光電子ホログラフィでは，通常の光ホログラフィと異なり，単に光電子ホログラムをフーリエ変換するだけでは再生像の歪み，ゴースト，鏡像が生じて正しい原子配列像は得られない．光電子ホログラフィでは，このような像再生におけるアーティファクトを補正するさまざまな試みがされている．今後はホログラフィを用いた精密な構造解析が大いに期待されるところである[13]．

【文 献（2.7.1）】

1) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S-E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg: Nova Acta Reg. Soc. Sci. Ups. 20, 1 (1967)
2) S. Kanayama, S. Teramoto, M. Owari and Y. Nihei: *The Structure of Surfaces* III, ed. by S. Y. Tong, M. A. Van Hove, K. Takayanagi, X. D. Xie, (Springer-Verlag, Berlin) 102 (1991)
3) H. Daimon: Phys. Rev. Lett. 86, 2037 (2001)
4) K. Siegbahn: J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. 5, 3 (1974)
5) C. S. Fadley: *Synchrotron Radiation Research, Techniques, Advances in Surface and Interface Science*, 1, ed. by R. Z. Bachrach, Plenum Press, New York, 421 (1992)
6) M. Owari, M. Kudo, Y. Nihei, H. Kamada: Jpn. J. Appl. Phys. 19, 1203 (1980)
7) M. Owari, M. Kudo, Y. Nihei and H. Kamada: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 22, 131 (1981)
8) S. Shiraki, H. Ishii, M. Amano, Y. Nihei, M. Owari, C. Oshima, T. Koshikawa, R. Shimizu: Surface Science, 493, 29 (2001)
9) S. Omori, H. Ishii, Y. Nihei: Surf. Sci. 381, 171 (1997)
10) S. Kono, S. M. Goldberg, N. F. T. Hall, C. S. Fadley: Phys. Rev. B 22, 6085 (1980)
11) H. Kondoh, M. Iwasaki, T. Shimada, K. Amemiya, T. Yokoyama, T. Ohta, M. Shimomura, S. Kono: Phys. Rev. Lett. 90, 66102 (2003)
12) J. J. Barton: Phys. Rev. Lett. 61, 1356 (1988)
13) T. Matsushita, A. Agui, A. Yoshigoe: Europhys. Lett. 65, 207 (2004)

（白木　将）

2.7.2 紫外光電子分光法(UPS)・角度分解UPS(ARUPS)

前項のXPSと同様，紫外光電子分光法（UPS：ultraviolet photoelectron spectroscopy）も，光による電子の双極子遷移励起，

$$I \propto |<f|\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{P}|i>|^2 \qquad (2.7.3)$$

を利用した分析法である．ここで$\boldsymbol{E}$は励起光の偏光ベクトル，$\boldsymbol{P}$は双極子モーメントベクトルとなる．このとき波数ベクトルの保存則$\Delta\boldsymbol{k}=0$を満たす．XPSとの違いは，励起光が紫外線・真空紫外線（$h\nu$=4～40 eV程度）のために，図

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2常☆コントロールZ× 2014.02.27 08.54.57 Page 309

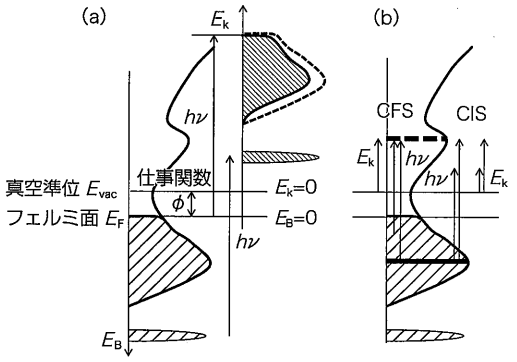


図2.7.9 (a) UPS測定の原理図．E_B：電子の結合エネルギー，E_k：電子の運動エネルギー．(b) CFSとCISの原理図．CFSではE_k固定，また，CISではE_B固定で，ともに$h\nu$を走査し，測定

2.7.9のように物質の価電子帯を励起する点である．したがって，分子間結合軌道やバンド構造を知ることができる．また励起エネルギーが小さいために，終状態には測定物質の非占有準位（空軌道）の状態密度（DOS：density of state）が反映される．したがって得られるUPSスペクトルは，入射光のエネルギー依存性を示し，価電子帯のDOSをそのままには反映しない．このために，励起光のエネルギーを変えながら，一定の運動エネルギーの光電子のみを測定（終状態を固定）するCFS（constant final state）法，励起エネルギーの増加に応じて，運動エネルギーを増加して光電子を測定（始状態を固定）するCIS（constant initial state）法の手法もとられる．

角度分布測定では，放出電子の運動量の表面に平行成分が保存され，波数ベクトルの表面平行成分は，

$$k_{//} = \left(\sqrt{2mE_k}/\hbar\right)\sin\theta \qquad (2.7.4)$$

となる．mは電子の質量，E_kは放出電子の運動エネルギー，θは光電子の放出角度で表面法線を0°とする．$k_{//}$と電子の結合エネルギーE_Bをプロットすることにより，二次元の分散関係（価電子帯のバンド構造）が求まる．これが角度分解UPS（ARUPS：angle-resolved UPS）の原理である．

(1) 装置構成

UPS，ARUPSの装置の構成としては，光源，電子アナライザ，試料マニュピュレータ等に大別でき，光源以外はほとんどXPSと同一の構成となる．

光源としては，実験室系光源，シンクロトロン放射（SR：synchrotron radiation）光に加えて，最近では紫外レーザ光等の利用例もある．実験室系光源は，主に希ガスの共鳴線He I(21.22 eV)，He II (40.81 eV)，Ne I (16.85 eV) などが用いられる．旧版（マイクロビームアナリシス，1985年発行）で予想されたように，SR光は，この30年余りでUPS，特にARUPSの主要な光源となった．

SR光は，水平面（電子の軌道面）方向に直線偏光した連続光源であり，回折格子等での分光により，励起エネルギーを変えたUPS測定が可能となる．CFS，CISの測定法からわかるように，価電子帯，空軌道のDOSの情報がより詳細に得られる．SR光励起の第2の利点は偏光特性で，式(2.7.3) から偏光方向と垂直な対称性の軌道は励起確率が0となるために，軌道の対称性が判別できる．旧版で紹介された施設のうち，東京大学物性研のSORはなくなったものの，高エネルギー加速器機構のPF，分子科学研究所のUV-SORは，多くの改造を経ていまだ現役で，UPS分野でも多くの先端研究がなされている．その後SPring-8等，多くのSRリングが国内にできたが，UPS用光源としては小型リングの方が適しており，上記の2施設に加えて，立命館大学SRセンター，広島大学のHiSOR，佐賀県立九州シンクロトロン光センターSAGA-LS（佐賀大専用ビームライン），あいちシンクロトロン光センターAichiSRがUPS測定の共同利用可能，可能予定のビームラインを持つ．

なおリソグラフィ分野を中心に100 eV付近の光までを極端紫外光（EXUV, XUV：extreme UV）と呼ぶこともある．光源的には多価イオンの価電子帯の共鳴線発光は，価電子帯発光のため紫外線のカテゴリとして扱えるが，光電子分光や放射光としては，前項のXPSやX線と同様に扱う方が適切である．

最近は，紫外レーザも光源として用いられており，①エネルギー幅が狭く高輝度な特性を利用した高分解能測定や，②パルス光特性による時分解測定などが行われている．レーザ励起UPSの一例として，超電導転移温度前後での2 meV程度の超電導体ギャップの出現とその異方性をとらえた測定[1]もある

電子アナライザは，XPSと同一の大型の半球型アナライザが主に使われている．これはアナライザ前段の入射レンズ系の性能が飛躍的に向上したためである．計算器の進歩による電子軌道計算

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 310

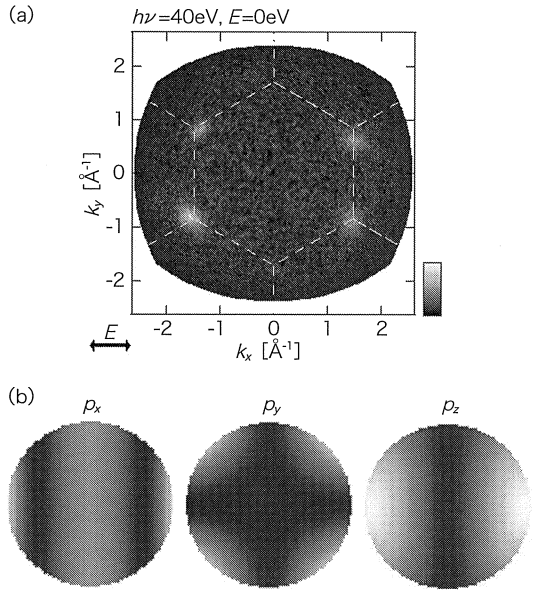


図 2.7.10　(a)二次元角度分布同時測定型電子アナライザ DIANA によるグラファイトのフェルミ面軌道の測定（$h\nu$=40 eV）．(b)各 2 p 軌道の角度分布の理論計算．立命館大学 SR センター・滝沢 優博士らによる測定・解析[2]

と電子レンズ系設計の精密化，それを可能とする工作精度の向上，レンズ電源等の高精度化・高安定性などの要因が大きい．このために，旧版での電子アナライザと比べて，電子レンズは太く長大化し，半球型アナライザの軌道半径も大型化している．逆に，真空チェンバー内に内蔵できる小型半球型電子アナライザや円筒鏡型電子アナライザ（CMA：cylindrical mirror analyzer）などの利用は少なくなっている．半球型アナライザでも検出器部分に二次元検出システムを用いて，レンズモードの変更により，エネルギー分散と角度分散が同時に測定できる装置もあるが，より大きな立体角範囲で放出電子の角度分布パターンを同時測定可能な二次元同時検出型電子アナライザが数多く開発・実用化されてきた．その一つが，2.2.6 項で紹介された 3 D 立体構造直視顕微鏡の一つの二次元表示型球面鏡分析器（DIANA：display-type spherical mirror analyzer）である．

試料マニュピュレータは，ARUPS においては重要な要素であり，6 軸または 5 軸で試料方位を精密に決める機構が必要となる．またレンズ機能の向上および SR 光やレーザによる光源サイズの微小化等により，一般的な UPS でも試料表面とレンズとの距離，光源位置等を精密に合わせ込まないと，装置性能を充分に発揮できないので注意が必要である．

(2)　測定例

UPS 測定の例として，上記 DIANA によるグラファイトのフェルミ面（E_B=0 eV）軌道の角度分解測定[2]を図 2.7.10 に示す．立命館大学 SR センターの超電導小型 SR リング（直径 1 m，加速電圧 575 MeV）の二次元光電子分光ビームライン BL-7 で $h\nu$=40 eV 励起の測定となる．k_x=0 には光電子強度がなく，理論計算との比較から p_x 軌道ではない．さらに試料を（試料表）面内で 90° 回転させても光電子放出パターンは変化せず，フェルミ面の軌道は p_z であることが分かる．

このように直径わずか 1 m の超小型リングからの放射光でも，励起エネルギー可変性や偏光特性が利用できることにより，物性解析上，十分有用な情報が得られる．この点が UPS，ARUPS で SR 光が主要光源となっている理由である．なお，より詳細な解析結果等は文献[3),4)]を参照して頂きたい．

このように，UPS，ARUPS は，価電子帯の状態密度，軌道の対称性等を明らかにし，測定物質の物性を知るうえで有用な手段となり，数多くの先端的研究がなされている．しかしながら，実際の分析メーカーでの委託分析等では，UPS は，XPS ほどは活躍しておらず，仕事関数測定が中心となっている．同様に委託分析等に使われる分析法に光電子収量スペクトル（PYS：photoelectron yield spectroscopy）がある．旧版で部分収量スペクトル（partial yield spectrum）と紹介された手法と同一で，分光した紫外線を，エネルギーを変えながら，大気または真空中で試料に照射して，試料電流もしくは放出電子を検出する．そのスペクトルの立上り位置から金属の仕事関数，半導体・絶縁体のイオン化ポテンシャルを得る．大気中測定が可能で，電子アナライザが不要なことが大きな特徴である．有機エレクトロニクス材料での測定例が文献[5]で紹介されているので参考にして頂きたい．

【文 献（2.7.2）】

1) T. Kiss, F. Kanetaka, T. Yokoya, T. Shimojima, K. Kanai, S. Shin, Y. Onuki, T. Togashi, C. Zhang : Phys. Rev. Lett. 54, 057001 (2005)
2) M. Takizawa, private communication (2012)
3) M. Takizawa H. Namba, F. Matsui, H. Daimon : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 181, 193 (2010)
4) F. Matsui, Y. Hori, H. Miyata, N. Suganuma, H. Daimon, H.

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 311

Totsuka, K. Ogawa, T. Furukubo, H. Namba: Appl. Phys. Lett. 81, 2556 (2002)
5) 石井久夫，津波大介，末永　保，佐藤信之，木村康男，庭野道夫：表面科学 28, 264 (2007)

（石井　秀司）

2.7.3　蛍光X線分析法

蛍光X線分析法は，入射に単色または白色X線，検出に特性X線を用いる元素分析法であり，ハンドヘルド型，卓上型，据置型，シンクロトロン放射光までさまざまな装置が使われている．本節では，イメージング機能を除外した分光方式の装置についてのみ解説する．なお，旧版の「マイクロビームアナリシス」[1]のX線分光（p.83），X線微小分析（p.207）の記述は現在でも古くなっていない．

入射X線は，(1)軟X線，(2)中程度のエネルギー（5～20 keV）のX線，(3)高エネルギー（100 keV以上）に分類できる．20～100 keVのX線は使われていないわけではなく，X線管を用いる場合には，50 kV程度の加速電圧を使うので，20～40 keVにかけて白色X線が強く，蛍光X線の励起に効果がある．しかし，X線管から照射される特性X線と連続X線のうち，X線管の特性線の方が，連続X線よりも蛍光X線発生にはより大きな寄与があり，蛍光X線スペクトルの主成分は，入射した単色特性X線によって励起されると考えてよい．「蛍光」とは，入射もX線，発光もX線であることから，「蛍光」X線と呼ぶ．電子ビームやイオンビームを入射させて特性X線を励起する場合には，「発光X線」と呼ぶ．

(1)　軟X線蛍光分光

軟X線分光は，シンクロトロンの軟X線ビームラインで行われる場合が多く，200～1000 eVの入射X線エネルギーが選ばれる場合が多い．このエネルギー領域は，1 Torrの空気でもX線の減衰が激しく，高真空を必要とし，ガラスのビューポートでもX線が透過できない．したがって，シンクロトロン蓄積リングから，窓なしで試料チャンバーまでつながった測定器系が使われる．ビームラインでは，ハッチは必要ない．このような軟X線分光装置は，X線光電子分光装置とさまざまな点で類似しており，半球型電子分光器も付属している場合も多く，X線吸収微細構造(XAFS)，X線光電子スペクトル(XPS)，X線励起Auger電子スペクトル(AES)も同時に測定することができる．試料は絶縁されて，試料電流（全電子収量）が計測できるようになっている．入射光は，不等間隔回折格子によって単色化されるので，電子収量や蛍光X線収量によって，XANESも測定可能である[2),3)]．このようなシンクロトロン蓄積リングに直結したX線分光器は，扱いも難しく，測定には，超高真空と表面科学の知識や技術も必要となる．

軟X線蛍光X線分光では，注目する特定の軽元素の蛍光・散乱X線スペクトル形状を，励起エネルギーを変えながら精密に測定することによって，バンド構造[1)]などの電子状態を計測することがおもな目的である．また，試料に冷却装置を付加することもでき，酸化物超電導材料の蛍光X線スペクトル，電子スペクトル，X線吸収スペクトルなどが臨界温度の上下で測定可能となっている[4)]．励起エネルギーを吸収端前後で変化させ，共鳴散乱X線スペクトル[5)]，X線ラマンスペクトル[6)]も測定する．Auger電子と光電子の同時検出(コインシデンス計測)も行うことができる．実験

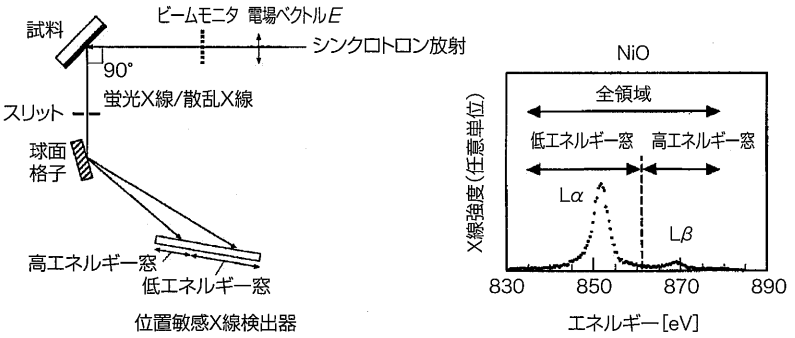


図2.7.11　X線エネルギーを変化させながら蛍光X線収量によるサイト・セレクティブなX線吸収スペクトルを測定できる模式図[14)]

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 312

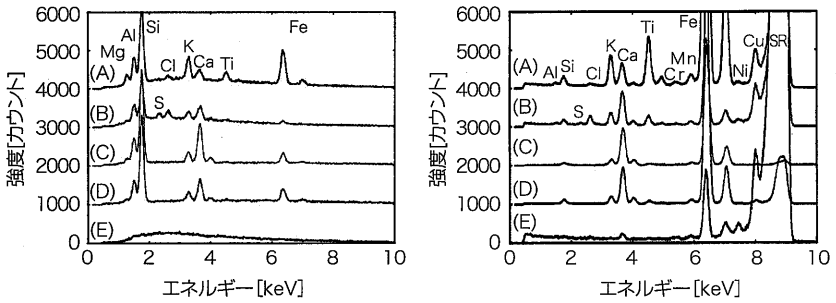


図2.7.12　シンクロトロン放射光ビームラインにSEM-EDXを設置し，電子線励起(左)とシンクロトロン励起(右)の特性X線強度を比較した例[27]．A, Bは単一黄砂粒子．C, Dは黄砂標準試料CJ-1, CJ-2．Eはブランク．

には，X線光学に関する知識も必要となる[7)~10)]．

ホウ素は，平面三角形状の結晶構造を持つとき，共鳴非弾性散乱強度が強くなるので，メカニカルミリングによる格子欠陥数密度の増加によってダングリングボンド数が増加することが，ホウ素の散乱ピーク強度から分析された[11)]．分光器は，グレーティング分光器が多く使われる[12)]．蛍光X線スペクトルは複雑な形状になるが，固体の炭素$K\alpha$蛍光X線スペクトルは2p電子状態密度に一致するので，蛍光X線スペクトルの各ピーク強度を，入射X線エネルギーを変化させながら測定することにより，蛍光X線収量によるサイト・セレクティブなX線吸収スペクトルが測定できる[13)]．

この模式図を図2.7.11[14)]に示す．軟X線蛍光X線スペクトルは，シンクロトロン軟X線超高真空ビームラインを用いるために，実験には熟練を要するが，波長分散型EPMAを用いれば，電子線励起でほとんど同じようなデータを得ることが可能である[15)]．入射X線エネルギーをスキャンする代わりに，電子ビーム加速電圧をスキャンすればよい．通常のEPMAのルーチン測定と同じであるため，測定は容易である．

図2.7.12は，SEM-EDXをシンクロトロン放射光ビームラインへ設置して，同一のエネルギー分散型検出器・同一の実験配置・同一の試料を測定した比較である．シンクロトロン放射光励起よりも電子線励起の方が励起断面積が大きいため発光X線強度は強く，電子線励起の方が2次電子像も観察できるので実験は容易である[16)]．

(2)　通常のエネルギーの蛍光X線分析

5~20 keVの中程度のエネルギーの1次X線励起は，X線管としてSc (4 keV)，Cr (5.4 keV)，W (L線励起，8~10 keV)，Mo (17 keV)，Rh (20 keV)，Ag (22 keV) などを使ったり，シンクロトロン放射光を単色化して蛍光X線分析する．4~25 keVという中程度のエネルギー励起による蛍光X線は，感度も良く，遷移金属分析や有害元素（Cr, As, Hg, Pb, Br, Cd）分析によく使われる[17)~21)]．

高分解能2結晶分光[22)]でも，3d遷移金属のFe以下の原子番号の元素では化学効果[23),24)]が顕著となるので，化学状態分析に用いられることが多い．シリコン・ドリフト・ディテクタ（SDD）などエネルギー分散方式の測定を行う場合も，原子番号30以下のX線エネルギーに対して検出器の感度が高い．吸収端エネルギーに近い入射X線エネルギーを使えば，蛍光X線の励起断面積が大きく感度も良い．これは入射光の波長が内殻電子の波動関数の波長に近づくからである．

チェルノブイリ原発事故で放出されたウラン微粒子[25)]や地球外微粒子[26)]の蛍光X線CT画像[27)]を測定したり，SEM-EDXをシンクロトロン放射光ビームラインに設置して，SEM画像測定とシンクロトロン放射光励起蛍光X線同時測定を行う装置もある[28)]．マイクロビーム・シンクロトロン放射光を照射中にSEMによる2次電子像測定を行うと，X線照射位置で2次電子放出強度が強く，画像の明るさでX線ビーム位置が判定できる．XAFSとの組合せも容易で，大気中の測定が可能なので，生体試料の分析も可能となる．希土類化合物の測定などにも用いられる[29)]．Auger遷移確率，検出器の感度，励起効率の3点から，原子番号30前後の元素の$K\alpha$線を使った蛍光X線分析が最も感度が良いので，シンクロトロン放射光を使った検出感度の最高記録は，後期遷移金属を用いて示される場合が多い．特に，全反射蛍光X線分析によるシリコン・ウエハの超微量不

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 313

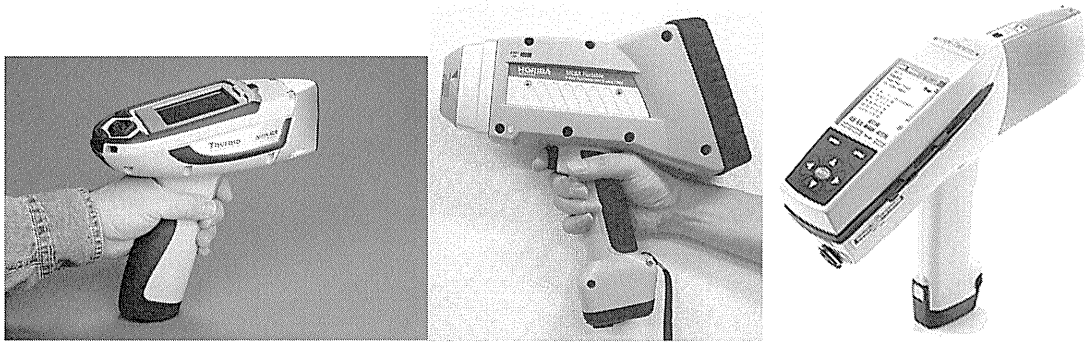


図 2.7.13　ハンドヘルド型蛍光X線分析装置の例（資料：NITON，Innovex ホームページ）

表 2.7.1　500 秒間の測定で標準試料 JG-1 を測定した場合の検出下限（MDL）[41]

MDL	Fe	Rb	Sr	Zr	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Hf	W
ppm	970.	30.8	19.2	54.7	4.2	3.8	7.2	3.0	1.1	1.1	1.1	1.3	1.1	1.0	0.6	0.1

純物元素の分析は，X線管でもシンクロトロンでも遷移金属が実例として使われる．

ハンドヘルド型蛍光X線分析装置（図 2.7.13）もこのエネルギー領域で，感度は 20 ppm 台の有害元素が数十秒で分析できる[30),31)]．

この領域の蛍光X線分析の応用は多く，さまざまな装置も開発されている[32)~34)]．さまざまな金属薄膜フィルタも用いられて，フィルタなしでは検出できない Cd の分析が，Mo や Zr フィルタによって高感度分析できるようになった．3D 光学配置の蛍光X線装置は，X線管からの1次X線を2次ターゲットに照射して，その2次ターゲットから放射される蛍光X線を，分析試料の元素分析に用いる方法で[35)]，45°方向に散乱されるX線が 100% 偏光していることを用いてバックグラウンドを低減させるので[18)]，ppb の分析感度が達成されている．

XANES と組み合わせて電池の充・放電中のスペクトル測定を行う装置，反射率，全反射，などとの組合せによる表面や界面測定も行われている[36)~38)]．全反射蛍光X線（TXRF）分析法[39)]は，X線の全反射効果を用いたバックグラウンド低減を行う方法で，シンクロトロンではフェムト・グラム，卓上型ではピコ・グラムの検出下限が実現できている．

X線ポリキャピラリーと低出力X線管を組み合わせて蛍光X線顕微鏡[32)~34)]として用いられている．シンクロトロン放射光を用いた円偏光X線は，磁性材料評価などにも用いられる[40)]．

(3)　高エネルギー蛍光X線分析

和歌山カレーヒ素事件の鑑定に用いられたことにより，116 keV のX線励起で U までの全元素励起が可能な超高感度元素分析法が用いられ始めた[41)]．X線源は SPring-8 の高エネルギービームラインに限られる．加速電圧が 100 kV 以上のX線管も存在するが，装置が大型化する，励起効率が悪い，検出効率が悪いなどの理由のために[17)]，透過像観察のために用いられる場合がほとんどで，蛍光X線分析には用いられない．表 2.7.1 は 116 keV 励起の検出下限を示すが，ICP-AES と同程度か，それより悪い分析感度である．和歌山カレーヒ素事件に SPring-8 を用いたことに関しては，問題点も指摘されており，放射光高エネルギー蛍光X線分析が必ずしも適切ではなかったという見方が主流になりつつある[42)]．高エネルギーのX線によるコンプトン・イメージングは，コンプトン散乱が低原子番号元素から特に強いために，トラックの荷台に隠れた密入国者の発見や，航空機に隠された爆弾の発見に用いようという試みがある[43)]．

【文 献（2.7.3）】

1) 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会編集：マイクロビームアナリシス，pp. 80-93，pp. 207-225，朝倉書店（1985）

2) J. Kawai：*Absorption techniques in X-ray Spectrometry, Encyclopedia of Analytical Chemistry*, pp. 13288-13315, Ed. By R. A. Meyers, Wiley, Chichester（2000）；DOI：10.1002/9780470027318.a6802（2006）．この 15 巻からなる分析化学百科事典は PDF 化され，各章ごとに新しい著者によっ

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 314

て改訂された最新版がWebで更新され続けている．
3) 太田俊明編：X線吸収分光法－XAFSとその応用－，アイピーシー（2002）
4) Y. Izyumov, E. Kurmaev: *High-Tc Superconductors Based on FeAs Compounds*, Springer, Berlin, Heidelberg (2010)
5) F. de Groot, A. Kotani: *Core Level Spectroscopy of Solids*, CRC Press, Boca Raton, FL (2008)
6) G. Materlik, C. J. Sparks, Jr., K. Fischer (Eds.): *Resonant Anomalous X-Ray Scattering, Theory and Applications*, North-Holland, Amsterdam (1994)
7) 波岡　武，山下公順：X線結像光学，培風館（1999）
8) D. Attwood: *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation, Principles and Applications*, Cambridge University Press (1999)
9) 日本化学会編：物質の構造II，分光（下），第5版実験化学講座（進歩38参照）
10) 太田俊明，横山俊彦編：内殻分光－元素選択性をもつX線内殻分光の歴史・理論・実験法・応用－，アイピーシー（2007）
11) Y. Muramatsu, M. Oshima, J. Kawai, S. Tadokoro, H. Adachi, A. Agui, S. Shin, H. Kato, H. Kohzuki and M. Motoyama: Enhanced resonant x-ray emissions of the mechanically milled hexagonal boron nitride in boron K-shell excitation, Phys. Rev. Lett. 76, 3846-3849 (1996)
12) A. Kotani, S. Shin: Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids, Rev. Mod. Phys. 73, 203-246 (2001)
13) 日本分析化学会編，分析化学便覧，改訂六版，p.736，丸善（2011）
14) 村松康司：X線分析の進歩，32，147～159（2001）
15) 元山宗之，橋詰源蔵：軟X線スペクトルによる状態分析，X線分析の進歩，5，34-42（1973）
16) 河合　潤，石井秀司：SEM-EDX-SR-XRF-XANES, J. Surf. Anal. 12, 384-389 (2005)
17) 河合　潤：蛍光X線分析，共立出版（2012）
18) 河野久征：蛍光X線分析，基礎と応用，リガク（2011）
19) 日本分光学会編：X線・放射光の分光，講談社サイエンティフィック（2009）
20) 中井　泉編：蛍光X線分析の実際，朝倉書店（2005）
21) 蛍光X線分析法通則，JIS K 0119（2008）
22) 合志陽一：ぶんせき，646（1982）
23) A. Meisel, G. Leonhardt, R. Szargan: *X-Ray Spectra and Chemical Binding*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1989)
24) C. Bonnelle, C. Mande (Eds.): *Advances in X-Ray Spectroscopy*, Pergamon, Oxford (1982)
25) B. Salbu, T. Krekling, O. C. Linf, D. H. Oughton, M. Drakopoulos, A. Simionovici, I. Snigireva, A. Snigirev, T. Weitkamp, F. Adams, K. Janssens, V. A. Kashparov: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 467-468, 1249-1252 (2001)
26) P. Bleuet, A. Simionovici, L. Lemelle, T. Ferroir, P. Cloetens, R. Tucoulou, J. Susini: Hard x-rays nanoscale fluorescence imaging of Earth and Planetary science samples, Appl. Phys. Lett. 92, 213111 (2008)
27) K. H. A. Janssens, F. C. V. Adams, A. Rindby (Eds.): *Microscopic X-ray Fluorescence Analysis*, Wiley, Chichester (2000)
28) Y. Tanaka, Y. Taniguchi, D. Tanaka, M. Toyoda, H. Ishii, T. Tanabe, Y. Terada, S. Hayakawa, J. Kawai: Investigation of individual micrometer-size Kosa particle with on-site combination of electron microscope and synchrotron X-ray microscope, Anal. Sci. 21, 839-843 (2005)
29) 林　久史，金井典子，竹原由貴，大平香奈，山下結里：ランタン近傍元素（I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd）のLγスペクトル，X線分析の進歩43，249-266（2012）
30) 河合　潤：ハンディー型蛍光X線元素センサー，材料と環境，60(12)，512-517（2011）
31) 河合　潤：ハンディー型蛍光X線分析とデジタルオシロスコープ，クリエイティブ京都M&T (Management & Technology for Creative Kyoto)，No.061, 2010年11月号, pp19-20
32) K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken, (Eds.): *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*, Wiley, Chichester (2004)
33) K. Tsuji: *Micro-X-ray Fluorescence*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, DOI:10.1002/9780470027318.a9067(2010)
34) 副島：本書
35) P. Wobrauschek, C. Streli, E. Selin-Lindgren: *Energy Dispersive, X-ray Fluorescence Analysis*, Encyclopedia of Analytical Chemistry (2010)
36) 河合　潤：界面ハンドブック，岩澤康裕，梅澤喜夫，澤田嗣郎，辻井　薫監修，エヌ・ティー・エス，東京(2001)．斜入射X線回折，X線反射率，PIXE（気/液界面），pp.48-50；X線による界面解析（液/液界面），pp.110-111；全反射蛍光X線分析および関連方法（固/気界面），169-172；X線による界面解析（固/固界面），pp.243-248；X線による界面解析（固/液界面），371-373
37) 桜井健次編：X線反射率法入門，講談社サイエンティフィック（2009）
38) J. Zegenhagen, A. Kazimirov: *The X-Ray Standing Wave Technique, Principles and Applications*, World Scientific, Singapore (2013)
39) P. Wobrauschek, C. Streli: *Total Reflection X-ray Fluorescence*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, Online, DOI: 10.1002/9780470027318.a 9805 (2006)
40) A. Iida: *Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Spectrometry*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, DOI:10.1002/9780470027318.a9329 (2013)
41) I. Nakai, Y. Terada, M. Itou, Y. Sakurai: Use of highly energetic (116 keV) synchrotron radiation for X-ray fluorescence analysis of trace rare-earth and heavy elements, J. Synchrotron Rad. 8, 1078-1081 (2001)
42) 河合　潤：和歌山カレーヒ素事件鑑定資料の軽元素組成の解析，X線分析の進歩，44，165-184（2013）
43) Chia-ho Hua: *Compton Imaging System Development and Performance Assessment*, Dissertation, Biomedical Engineering, The University of Michigan (2000)

（河合　潤）

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 315

2.7.4　走査顕微分析法

光学素子を用いて微小なX線ビームを実現し，試料（またはビーム）の走査により画像を得るのが走査顕微鏡である．光学素子により拡大像を得る結像型顕微鏡は動的な観察に特徴があるが，走査顕微鏡はさまざまな分光法との組合せに特徴がある．本項では装置の概要と，さまざまな分光法との組合せについて取り上げる．

(1)　装置構成

装置の構成例を図2.7.14に示す．光源，X線の集光光学系，試料走査系，信号検出系が主な構成要素である．放射光を用いる場合は，光源から試料まで20 m以上の距離がある場合が多く，試料周辺に十分な空間を確保して大きな縮小率の光学系を構成できる．分光器が途中に設置されている場合は，出射ビームを定位置に保つことが求められるが，実際にはX線エネルギーを変化させた場合に，光源の変位に相当する影響が現れる場合がある．光源の変動の影響を抑えるために2段の光学系を用い，初段の集光点に絞りなどを設置して仮想光源とする場合もある[1]．

硬X線域については，大気中での測定も可能であるが，空気での減衰が大きい軟X線を用いる場合やX線の遮蔽のために，チャンバー内に設置される．

(a) X線集光光学系[2]

X線に対する光学素子とその原理については本書基礎編に記述があるが，二次元フレネルレンズ（ゾーンプレート），非球面全反射ミラー，屈折レンズ，およびポリキャピラリーレンズなどが用いられる．放射光を光源に用いる走査X線顕微鏡では，主に二次元フレネルレンズとKB（Kirkpatrick & Baez）配置の非球面全反射ミラーが用いられる．20 keVまでの硬X線に対してはKBミラーが広く採用されており，軟X線域ではフレネルレンズが主流である．20 keVよりも高エネルギーのX線に対しては利用できる光学素子が少なく，屈折レンズも利用されている．放射光とフレネルレンズやKBミラーの組合せにより30 nm以下の回折限界集光が実現している[3]．

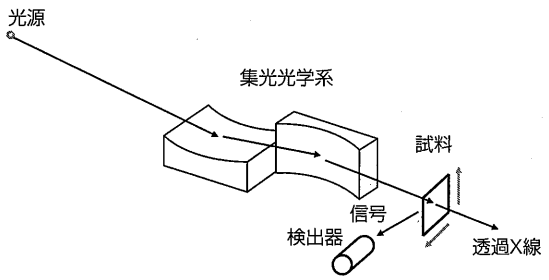


図2.7.14　走査X線顕微鏡の装置構成例（集光光学系としてKBミラーを用いた場合）

一方，ポリキャピラリーレンズにより得られるビームサイズは10 μm程度までであるが，強度的なゲインが高く，光源から集光点までの距離を比較的短くできるため，通常X線源を用いる走査X線顕微鏡で広く利用されている[4]．

(b) 試料走査系

X線顕微鏡では，ビームを走査することはまれであり，通常は試料をビームに対して走査する．試料走査ステージにはパルスステージや電歪素子などを利用した移動機構が利用されており，nmレベルでの制御には電歪素子が利用される．電歪素子を用いる移動機構では，パルスステージと比べて可動範囲が狭くなるため，粗動機構を併用する場合が多い．近年では，マイクロステップドライバの利用により，パルスモータのステップ角を定格の1/4や1/10などに縮小することも可能であり，パルスステージにより100 nm近い送り幅での制御も実現している．

(c) 信号検出系

組み合わせる分析・分光法により信号検出系はそれぞれ異なるが，代表的な例としてエネルギー分散型の蛍光X線測定を取り上げる．

従来はSi(Li)などの半導体検出器が用いられてきたが，近年では，同じSiでもSDD(silicon drift detector）が広く用いられるようになった．SDDは15 keV以上のX線に対して検出効率が低下する弱点があるが，エネルギー分解能や計数率，素子面積の点で，Si(Li)と比べて大幅に改善されている．従来のSi(Li)は．1万cps以下で使用されることが多かったが，SDDでは100万cpsの高い計数率でも利用できるため，大面積の素子を用いる高速の蛍光X線イメージングが可能となっている．

(2)　走査X線顕微鏡の特徴

走査X線顕微鏡は，空間分解能の点で走査電子顕微鏡に劣る場合が多い．X線に対する集光光学系では，開口が小さいために回折限界においても波長程度まで小さくすることはできない．

X線は優れた透過能を有することが，電子ビームと比べた大きな特徴であり，硬X線を用いる場

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 316

合には，大気中でも測定を行うことができる．さらに，X線の優れた透過能を生かして，蛍光X線CT（computed tomography）や共焦点配置と組み合わせて，試料面内だけでなく深さ方向にも空間分解能を持った三次元測定も実現している．

発光X線を測定する元素分析についても，電子ビームを用いる場合には，制動放射によるバックグラウンドX線が検出限界を支配するのに対して，X線を励起に用いる場合は，偏光の利用や，単色X線の利用により，極めてバックグラウンドの低い測定が実現し，微量元素分析が実現している．

X線を用いる走査顕微鏡の利点は，さまざまな分析・分光測定との組合せが可能な点にある．特に放射光を用いる場合には，エネルギー可変性，偏光特性の利用などと組み合わせたspectromicroscopyと呼ばれるさまざまな顕微分光測定が実現している[5]．

(3)　放射光走査顕微鏡の応用

放射光を用いる場合は，そのエネルギー可変性と偏光特性が重要である．X線吸収微細構造（XAFS：X-ray absorption fine structure）法は特定元素について，その化学状態や極小構造に関する情報を与えることが知られているが，蛍光X線収量法のXAFS測定を用いることで，特定部位の微量元素についての情報が得られる[6]．

鉄のさび形成におけるCrの影響を調べるために，さび層断面について，FeとCrの蛍光X線イメージングを行い，3 μmの空間分解能で測定されたマイクロ蛍光X線スペクトル(a)と，FeK殻吸収端でのマイクロXAFSスペクトル(b)を図2.7.15に示す[7]．Feはさび内層（鋼板側）でα-FeOOHに近い構造をとっているが，Crが濃化した領域（分析点1）では，Crが濃化していない領域（分析点2）に比べて，EXAFSフーリエ変換に現れるピーク（Fe-Fe）高さが低下する効果が顕著に現れている．これは，さび層におけるCr濃化とα-FeOOH結晶の乱れとの関係を直接的に示していると考えられる．

また，放射光施設では円偏光X線を発生させるための磁石列（挿入型光源）[8]やX線に対する移相子（位相差板）[9]などを用いて，円偏光X線の生成などが実現している．特定元素の吸収端近傍において，磁気円二色性を測定することで，特定元素由来の磁気モーメントの向きと大きさを評価することができる[10),11]．走査顕微鏡と組み合わせて磁気記録材料の磁区構造評価が実現している[12]．

このほかにも，非球面全反射ミラーにより実現したマイクロビームとX線回折法を組み合わせ，小角散乱測定により電場に対する液晶の構造変化を追跡した例[13]や，高い平行性のマイクロビームによってシリコンウエファ上にエピタキシャル成長させたSiやSiGe膜中の歪み分布を測定した例[14]などが報告されている．また，二次元フレネルレンズにより得られたマイクロ（ナノ）ビームと光電子分光法を組み合わせ，半導体デバイスや，ナノ結晶などへの応用が期待されている[15]．X線励起による可視・紫外域での発光測定を，放射光のパルス性を利用して測定した例も報告されており[16]化学状態を選択した分光測定としてマイクロビームとの組合せが期待される．

走査X線顕微鏡は，さまざまなX線分析・分光との組合せに特徴があるが，その空間分解能はnmレベルに迫っている．空間分解能の向上に伴い，目的とする試料部位に，正確にマイクロ・ナノビームを照射することの重要性が増している．

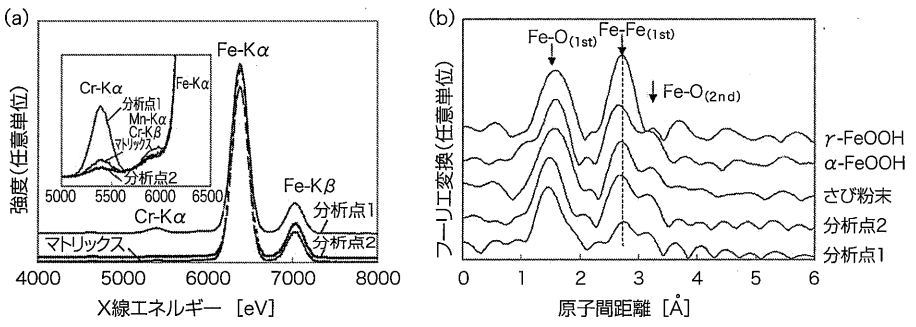


図2.7.15　放射光走査X線顕微鏡を用いて鉄の腐食層断面試料について得られた（a）蛍光X線スペクトルと（b）マイクロXAFSスペクトルのフーリエ変換[7]

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 317

放射光を用いる光学系では，光源から試料までの距離が遠く，途中段の光学素子の振動やエネルギー走査によるわずかなビームの位置，角度の変化が試料上でのビーム位置に影響を与える場合があり，技術的に重要な課題と考えられる[17]．

また，X線域でも自由電子レーザの利用が可能となり，わが国でもSACLA（SPring-8 angstrom compact free electron laser）により，コヒーレンスにすぐれたフェムト秒レベルのパルスX線が利用可能になった[18]．コヒーレンスを生かした結像型のイメージング法として注目を集めているが，ワンパルスで局所を分析する手法としても期待したい．

【文 献（2.7.4）】

1) S. Hayakawa, A. Iida, S. Aoki and Y. Gohshi: Rev. Sci. Instr. 60, 2452-2455 (1989)
2) 大橋治彦，平野馨一：放射光ビームライン光学技術入門，第8・9章，日本放射光学会（2013）
3) H. Mimura, H. Yumoto, S. Matsuyama, Y. Sano, K. Yamamura, Y. Mori, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa and K. Yamauchi: Appl. Phys. Lett. 90, 051903 (2007)
4) 副島啓義：本書 1.3.3項
5) 早川慎二郎：実用シンクロトロン放射光，247-252，日刊工業新聞社（1997）
6) S. Hayakawa, Y. Gohshi, A. Iida, S. Aoki and K. Sato: Rev. Sci. Instrum. 62, 2545-2549 (1991)
7) M. Nagoshi, T. Kawano, I. Kage and S. Hayakawa: ISIJ International 51, 93-98 (2011)
8) 菊田惺志：X線散乱と放射光科学・基礎編，274-287，東京大学出版会（2011）
9) 平野馨一，沖津康平，百生　敦，雨宮慶幸：X線分析の進歩33，25-43（2002）
10) 小出常晴：応用物理，63, 1210（1994）
11) T. Nakamura and M. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. 82, 021006 (2013)
12) 鈴木基寛：磁気イメージングハンドブック，第7章走査X線顕微鏡，p 187-212，日本磁気学会編，共立出版（2010）
13) Y. Takahashi and A. Iida: Phys. Rev. E, 67, 051706 (2003)
14) K. Fukuda, N. Tomita, K. Hayashi, Y. Tsusaka, Y. Kagoshima, J. Matsui and A. Ogura: Jpn. J. Appl. Phys. 45, 8542 (2006)
15) K. Horiba, Y. Nakamura, N. Nagamura, S. Toyoda, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Amemiya, Y. Senba and H. Ohashi: Rev. Sci. Instrum. 82 113701 (2011) およびその引用文献
16) S. Hayakawa, T. Hirose, L. Yan, M. Morishita, H. Kuwano and Y. Gohshi: X-ray spectrometry 28, 515-518 (1999)
17) 早川慎二郎：放射光 14, 143-145（2001）
18) 文献2)，増補A

（早川慎二郎）

2.7.5　結像顕微鏡法

(1)　光源性能との関係

前項の走査顕微鏡は，微小X線プローブを生成して，分析対象試料の局所分析を行うものである．一方，本項の結像顕微鏡は，試料の主に透過像を，X線結像光学素子を用いて光学的に拡大・結像するものである．直接拡大・結像するので，動的観察が可能である，コンピュータトモグラフィ（CT：computed tomography）への適用が容易である，位相差顕微鏡や干渉顕微鏡への展開が図れる，などの特長を有する．放射光を用いた結像X線顕微鏡は，ドイツのニーマンらによって最初に行われた[1]．

走査顕微鏡では，試料上での微小プローブのサイズが，直接顕微鏡としての空間分解能を決める．空間分解能は，いわゆる回折限界で制限され，回折限界に達するビームサイズを得るためには，X線光学素子をコヒーレントに照明する必要がある．したがって，必然的に光源はほぼ放射光に限られ，特に，低エミッタンスの光源リングにおけるアンジュレータ放射光が望ましい．これに対して結像顕微鏡においては，むしろインコヒーレントな照明が望ましく，光源強度が確保されるのであれば，必ずしも放射光である必要はない．レーザプラズマX線を光源とする実験室規模の軟X線顕微鏡も開発されているが，これは結像顕微鏡が多い．

アンジュレータ放射光のような高輝度放射光はコヒーレントなX線と誤解されることが多いが，X線自由電子レーザを除けば，すべて光源自体はインコヒーレントな放射（カオス光）である．しかしながらインコヒーレントな光源であっても，ある条件を満たせばコヒーレントな照明が得られる．コヒーレンスには空間的コヒーレンスと時間的コヒーレンスがある．前者は横方向のコヒーレンス，後者は縦方向のコヒーレンスとも呼ばれる．光学系が空間的にコヒーレントに照明されるかどうかは，入射光の波長λと光源の大きさ（半径a）および光学系が光源を見込む角度（半角$\Delta\theta$）の関係で決まる．すなわち，

$$a\cdot\Delta\theta \leq \frac{\lambda}{2} \qquad (2.7.5)$$

の条件が満たされるとき，空間的にコヒーレントな照明となる．$a\cdot\Delta\theta \gg \lambda$のときがインコヒーレントで，両者の間が部分的コヒーレントと言われ

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 318

る．光源のサイズと発散角の積をエミッタンスという．光源からの距離 P と光学系の半径 ρ で $\Delta\theta\,(=\rho/P)$ が決まるので，$\Delta\theta$ が等しい場合はエミッタンスが低い光源ほど光学系に入射するコヒーレントな光子数が多くなる．一方，時間的コヒーレンスは可干渉距離（l_c）とも呼ばれ，入射光の波長のスペクトル幅を $\Delta\lambda$ としたとき，

$$l_c=\frac{1}{2}\frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} \tag{2.7.6}$$

で与えられる．空間的コヒーレンスについては，SPring-8 などの第3世代光源と呼ばれる高輝度放射光施設の標準的な実験条件においては，鉛直方向は部分的にコヒーレント，水平方向はインコヒーレントと考えてよい．時間コヒーレンスについては，硬X線領域ではX線のエネルギー，分光結晶（通常シリコン）の反射面，入射光の取込み角度でほぼ決まり，$\lambda/\Delta\lambda$ は数千程度である．軟X線領域では，通常回折格子分光器が用いられ，$\lambda/\Delta\lambda$ は分光器の型式やビームラインの設計指針に大きく依存する．

(2)　光学系の基本構成

図 2.7.16 に，結像顕微鏡の典型的な光学系を示した．光学顕微鏡と基本的には同じ構成であるが，X線は目に見えないので接眼レンズは無く，X線画像検出器上に直接結像する．光学素子にはゾーンプレート（ZP：zone plate）が最も広く利用され高い性能を有しているが，ウォルターミラー（Wolter mirror）やシュバルツシルトミラー（Schwarzschild mirror）も用いられる．

顕微鏡として最も重要な性能は，空間分解能 Δ である．空間分解能 Δ は，光の波長 λ と光学系の開口数（NA：numerical aperture）で決まる．開口数とは，屈折率 n の媒質中にある光軸上の物点が光学系の半径に対して張る角 α の正弦と屈折率 n との積 $NA=n\sin\alpha$ で定義される．X線であれば $n=1$ としてよいので，Δ は α で決まる．X線顕微鏡でも他のプローブの顕微鏡と同じくレーリーの基準が適用され，照明光の波長 λ と対物レンズの開口数（NA_{ob}）により，

$$\Delta=c\frac{\lambda}{NA_{ob}} \tag{2.7.7}$$

で与えられる．NA_{ob} が大きいほど，すなわち物体（試料）からのより高い空間周波数成分（より高角の回折成分）を対物レンズが取り込めるほど Δ は小さくなる．c は照明系と対物系の条件で決まる定数である．照明系の開口数を NA_{con} とする．インコヒーレント照明で，NA_{con} と NA_{ob} の比が1の場合，$c=0.61$ である．平面波によるコヒーレント照明の場合は $NA_{con}=0$ であり，この時 $c=0.82$ である．コヒーレント照明では，干渉などによるノイズが多く，特殊な場合を除き結像顕微鏡には不向きである．結像型の光学顕微鏡にレーザを光源とするものが無いのがその証左である．第3世代の高輝度放射光は鉛直方向のコヒーレンスが高すぎるため，拡散板を照明系の前に入れて，コヒーレンスを下げる方法[2]が多く用いられる．対物系の開口が輪帯（円環）の場合 c は小さくなり，輪帯幅がゼロに近づくと $c\to0.38$ となる．したがって，開口を輪帯状にすることによって，若干ではあるが Δ を小さくできる．すなわち，点像分布関数（PSF：point spread function）の主極大の半値幅を小さくできる．ただし，輪帯開口の場合は PSF の副極大が大きくなり高周波成分のコントラストが低くなってしまうので，得られる像の解釈には注意が必要である．

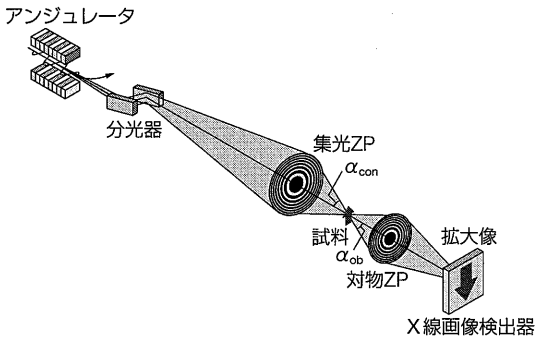


図 2.7.16　結像型X線顕微鏡の基本的な光学系

(3)　コントラストの生成

物質のX線に対する複素屈折率 $\tilde{n}$ を $\tilde{n}=1-\delta+i\beta$ とする．δ と β の値は $10^{-6}\sim10^{-9}$ であるので，屈折率はほとんど1と言ってよい．ここではX線の進行方向を z 軸の正の方向とする．物質中を伝わる電磁波を平面波とすると，その電場は，

$$E(z,t)=E_0e^{i(kz-\omega t)} \tag{2.7.8}$$

で与えられる．ここで k は物質中の波数である．真空中の波長を λ，波数を $K\,(=2\pi/\lambda)$ とすると，$k=\tilde{n}K$ なので，$E(z,t)$ は，

$$\begin{aligned}E(z,t)&=E_0e^{i(\tilde{n}Kz-\omega t)}\\&=E_0e^{i((1-\delta+i\beta)Kz-\omega t)}\\&=E_0e^{i((2\pi/\lambda)z-\omega t)}\cdot e^{-i(2\pi\delta/\lambda)z}\cdot e^{-(2\pi\beta/\lambda)z}\end{aligned} \tag{2.7.9}$$

の形になる．指数関数の第1因子は真空中を伝播

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 319

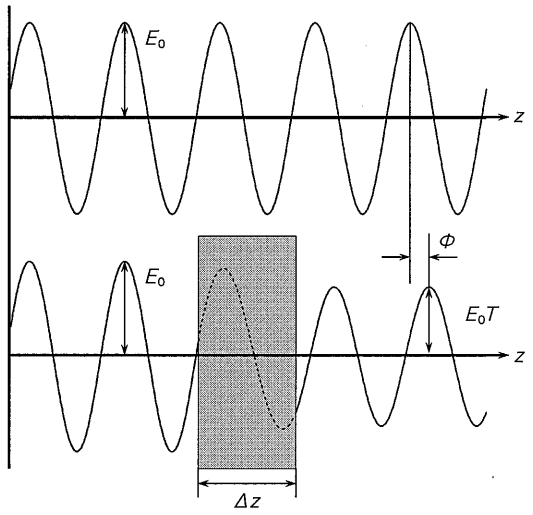


図 2.7.17　振幅透過率 $Te^{i\Phi}$ の試料による波の変化

する電磁波を表しており，$2\pi\delta/\lambda$ を含む第2因子は物質による位相変化を，また $2\pi\beta/\lambda$ を含む第3因子は物質による減衰を表している．

図 2.7.17 に示すように，複素振幅透過率 $Te^{i\Phi}$（T は実数）の試料をX線が通過するとする．このとき振幅は $E_0 \rightarrow E_0T$ に減衰し，波の位置は Φ だけずれる．強度の変化，すなわち T^2 で像のコントラストを生成するものを吸収コントラストという．普通の顕微鏡は吸収コントラストである．それに対して，Φ で像のコントラストを生成するものを位相コントラストという．厚さ Δz で均一な複素屈折率分布を持つ試料については，

$$\Phi = -\frac{2\pi}{\lambda}\delta\Delta z \tag{2.7.10}$$

$$\ln T = -\frac{2\pi}{\lambda}\beta\Delta z \tag{2.7.11}$$

なる関係が見い出される．強度は振幅の絶対値の2乗なので，式(2.7.9)から，

$$I(z) = I_0 e^{-(4\pi/\lambda)\beta z} = I_0 e^{-\mu z} \tag{2.7.12}$$

となる．ここで $I = |E|^2 = |E_0T|^2$，$I_0 = |E_0|^2$ である．$\mu = 4\pi\beta/\lambda$ は線吸収係数である．

δ と β はX線のエネルギーの関数であるが，その値は，計算値が与えられているので[3]，式(2.7.10)，(2.7.11)は容易に計算できる．δ と β は原子レベルではそれぞれ，

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi}\sum_k N_k p_k \tag{2.7.13}$$

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi}\sum_k N_k \mu_k^a \tag{2.7.14}$$

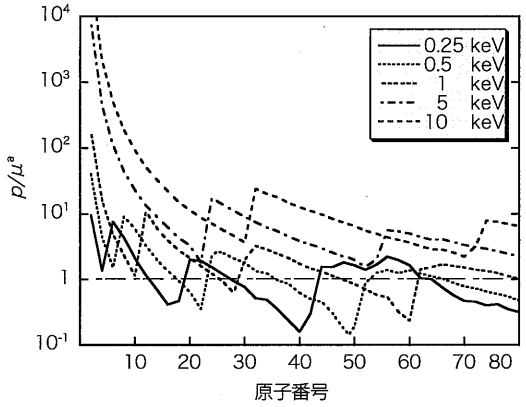


図 2.7.18　原子番号に対する原子1個あたりの吸収断面積 μ^a と位相シフト断面積 p の比（p/μ^a）

である．ここで N_k は元素 k の単位体積あたりの個数，μ_k^a は元素 k の原子吸収係数であり，p_k は元素 k の原子1個あたりの位相シフトの相互作用断面積というべき量である[4]．式(2.7.10)，(2.7.11)と式(2.7.13)，(2.7.14)より，Φ と $\ln T$ の違いは p_k と μ_k^a の違いに帰着する．このことは文献[4]に詳しく述べられており，軽元素では位相シフトの相互作用断面積が吸収のそれよりも約1000倍大きいことが示されている[4]．

X線は，波長（エネルギー）によって軟X線と硬X線に分類されることが多い．波長領域区分は研究分野や時代により異なるが，大まかに軟X線は40～0.4 nm，硬X線は0.4～0.004 nmくらいである．

図 2.7.18 は，5通りのX線のエネルギーに対して，横軸を原子番号として p/μ^a をプロットしたものである．計算は文献3)のサイトにより行った．p/μ^a が1より大きければ，位相コントラストの方が高いコントラストを期待できる．軽元素ほど，かつX線のエネルギーが高いほど，位相コントラストの方が大きくなることがわかる．ただし，位相コントラストを生成するには特殊な光学系が必要になる．生物や軽元素材料であれば軟X線の，また半導体や金属材料であれば硬X線の吸収コントラストでも十分観察が可能なコントラストが得られる．位相コントラストを生成する光学系としては，ゼルニケの位相差顕微鏡[5),6)]，微分干渉顕微計[7)]，顕微干渉計[8)]などが開発されている．ほかに高い空間周波数に感度が高い方法として暗視野顕微鏡もあり，軟X線領域で試みられている[9)]．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 320

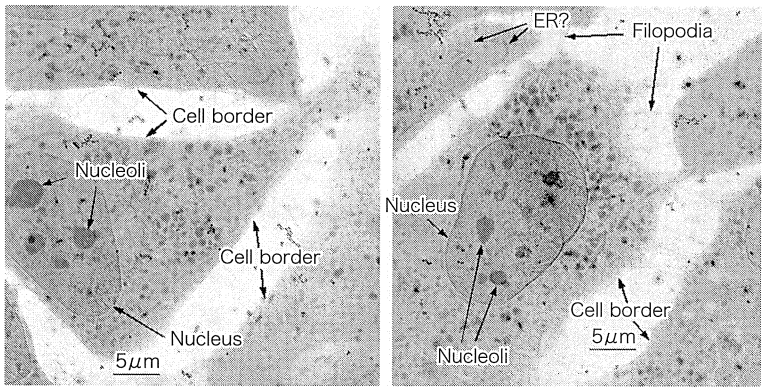


図 2.7.19　凍結させて繊維芽細胞を観察した例[10]．
英語表記はそれぞれ，
Cell border：細胞の境界，
Nucleoli：核小体，
Nucleus：核，
ER：小胞体，
Filopodia：糸状仮足，
である．(C. A. Larabell 氏，W. Meyer-Ilse 氏提供)

(4)　分析例

(a) 吸収コントラストによる軟X線顕微鏡

軟X線顕微鏡の実例として，米国ローレンスバークレー国立研究所の軟X線用の放射光施設ALS（Advanced Light Source）に設置されている世界最高性能の結像軟X線顕微鏡XM-1を紹介する．XM-1は，金製のZPを用いて15 nmという高い空間分解能を実現している．**図 2.7.19** に，ウエットな比較的厚みのある試料を，そのまま急速凍結させて観察した例を示す[10]．試料は，3T3繊維芽細胞である．細胞の境界がはっきり見え，細胞中の核や核膜，核小体等が観察できている．露光を40回繰り返しても構造変化がまったく無いことも確認されており，急速凍結法により，X線顕微鏡観察における放射線の問題はほぼ乗り越えられたと考えられている．軟X線顕微鏡が生体観察に非常に有効であることがわかる．

(b) 位相コントラストによる硬X線顕微トモグラフィ

病院での画像診断や工業材料の検査に用いられるコンピュータトモグラフィ（CT：computed tomography）の手法を，そのままダウンサイズしてミクロなスケールで行えば，X線顕微CTが可能となる．具体的には，図2.7.16に示した結像X線顕微鏡の概念図において，試料を回転させながら各回転角における拡大像を撮影し，測定後CTの再構成計算を実行すればよい．

図2.7.18に示したように，位相コントラストの方が吸収コントラストよりも高いコントラストが期待できる．この傾向は，軽元素と硬X線において顕著である．小山らは，図2.7.16で示した光学系の結像領域に参照波を重ね合わせるX線顕微干渉計を考案・開発した．光学系の詳細は文献8）を参照されたい．

図 2.7.20 は，ポリエステル・ナイロン複合繊維の観察結果である．ポリエステルとナイロンの密度は，それぞれ1.38 g/cm^{3}と1.12 g/cm^{3}である．

図(a)は，電子顕微鏡による断面写真で放射状に分布している部分がナイロン，楔状の部分がポ

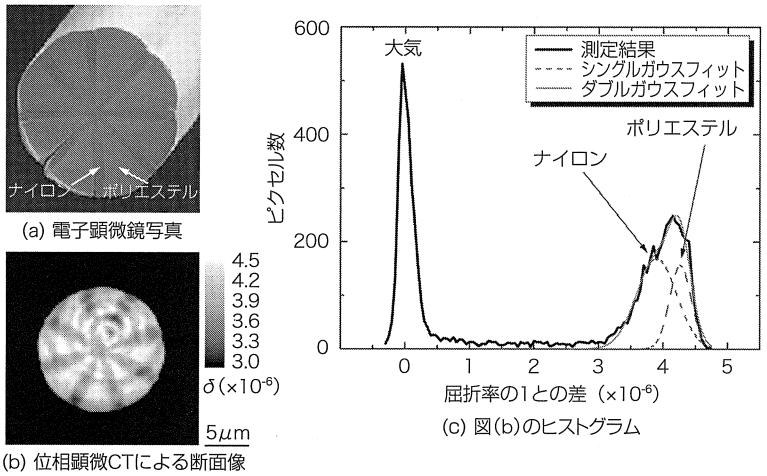


図 2.7.20　ポリエステル・ナイロン複合繊維の観察例

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 321

リエステルである．図(b)は，X線顕微トモグラフィによって得られた断層像である．グレースケールは複素屈折率の実数部を1との差の値で示している．その値は密度に比例するので，図(b)は，密度分布と等価である．試料の回転軸の偏芯に起因するアーティファクトが見られるものの，放射状の構造がコントラストよく観察できている．図(c)は，(b)のヒストグラムで，ポリエステルとナイロンのピークを確認することができる．それぞれガウス分布に従うと仮定して，二重ガウス関数でフィッティングした．その結果，ポリエステルとナイロンのピークを分離することができた．ポリエステルとナイロンの密度差が0.26 g/cm^{3}であるので，密度分解能はその程度はあるといえる．

このように，X線顕微トモグラフィによって，試料に断面処理を施す必要なく，非破壊のまま内部のミクロな構造と密度分布を，高感度かつ定量的に計測することができる．

X線顕微鏡には主に，前項の走査型と本項の結像型がある．ピクセルごとにデジタルなデータが得られるので，二次元画像の定量分析には走査型の方が適している．定量値の取得よりも実時間の構造変化を観察したい，あるいはトモグラフィによる非破壊三次元構造分析を行う場合には，結像型の方が適している．観察対象と得たい情報を事前に十分に検討し，適した手法を選択することが肝要である．

【文 献（2.7.5）】

1) B. Niemann, D. Rudolph and G. Schmahl: Nucl. Instrum. Meth. 208, 367 (1983)
2) Y. Kagoshima, Y. Yokoyama, T. Ibuki, T. Niimi, Y. Tsusaka, K. Takai and J. Matsui: J. Synchrotron Rad. 9, 132 (2002)
3) 例えば，E. M. Gullikson: X-ray Interaction with Matter Calculator, online at http://henke.lbl.gov/optical_constants/
4) A. Momose and J. Fukuda: Med. Phys. 22, 375 (1995)
5) G. Schmahl, D. Rudolph, P. Guttmann, G. Schneider, J. Thieme and B. Niemann: Rev. Sci. Instrum. 66, 1282 (1995)
6) Y. Kagoshima, T. Ibuki, Y. Yokoyama, Y. Tsusaka, J. Matsui, K. Takai and M. Aino: Jpn. J. Appl. Phys. 40, L1190 (2001)
7) T. Wilhein, B. Kaulich, E. D. Fabrizio, F. Romanato, S. Cabrini and J. Susini: Appl. Phys. Lett. 78, 2082 (2001)
8) T. Koyama, T. Tsuji, K. Yoshida, H. Takano, Y. Tsusaka and Y. Kagoshima: Jpn. J. Appl. Phys. 45, L1159 (2006)
9) H. Takano, K. Yokota and S. Aoki: Jpn. J. Appl. Phys. 38, L1485 (1999)
10) W. Meyer-Ilse, D. Hamamoto, A. Nair, S. A. Lelievre, G. Denbeaux, L. Johnson, A. l. Pearson, D. Yager, M. A. Le-Gros and C. A. Larabell: J. Microscopy 201, 395 (2000)

（篭島　靖）

2.7.6　ホログラフィ法

結晶の原子配列を評価するにはX線回折，電子回折，中性子線回折が用いられているが，これらの解析においては，原子配列が並進対称性を有していることが必要である．すなわち，良質な単結晶に対して，その単位格子内の原子配列を求めている．そのため，ドーパントのように規則的に並んでいない原子の周りの局所的な構造は解析できない．また，解析には単純なフーリエ変換は使用できず，原子配列モデルを試行錯誤的に構築して実験との一致を判断するという間接的な手法がとられている．それに比べて，可視光で見る「ホログラム」は，計算をすることなしに直接立体像が得られるというメリットがある．最近，放射光技術の進歩と測定・解析技術の進歩が相まって，光電子や蛍光X線の放出角度分布から着目している原子の周りの原子配列構造を直接観測する「光電子ホログラフィ」，「蛍光X線ホログラフィ」などの「ホログラフィ法」が長足の進歩を遂げている．本節では，それらの測定装置，原理，測定例などを説明する．

(1)　光電子ホログラフィ

(a) ホログラフィ

ホログラフィとは，図2.7.21(a)に示すように，干渉性の良い光を物体に当てて，散乱されてきた光（物体波）と，半透鏡で分けた元の光（参照波）を干渉させ，その干渉パターンをホログラムとして写真乾板上に記録し，そのホログラムに，図(b)のように参照波と同じ光を照射すると，物体波が再現されるために，観測者からは物体が立体的に

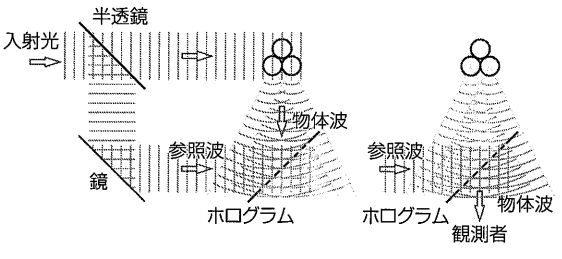


図2.7.21　ホログラフィの原理

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 322

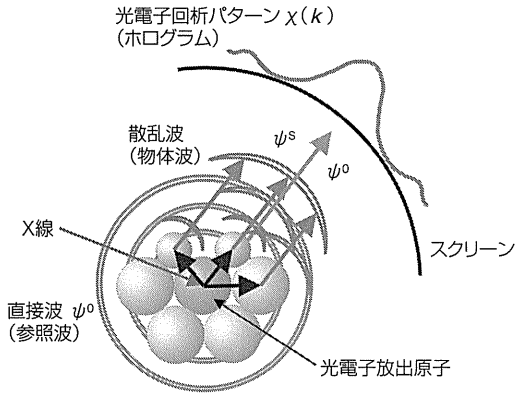


図 2.7.22　光電子回折・ホログラフィの原理

見えるものである．図(a)において，ホログラムで止められなければ，ホログラムの下には点線の波ができていたはずである．ホイヘンスの原理を思い出せば，図(a)におけるホログラム上の光の強度と位相分布が図(b)のホログラム上で再現されるので，その下に図(a)の点線の物体波が図(b)の実線のようにできているのは当然であり，観察者には元のままの物体が見えることになる．

(b) 光電子回折

光電子ホログラフィの手法は，光電子回折をもとにしているので，まず，光電子回折の説明をする．原子の内殻電子に，その結合エネルギー以上のエネルギーを持つX線を照射すると，その電子は光電子として真空中に放出される．図2.7.22のように，原子から放出される光電子は球面波となって広がる．それを直接波 Ψ^0 とする．光電子は真空中に出て行く過程で周りの原子によって散乱され，散乱原子を中心として広がる散乱波 Ψ^S ができる．光電子の平均自由行程（数Å）程度の距離内にある原子は，すべて散乱原子と考える．十分遠方のスクリーンで観測される，もしくは検出器を動かして測定される光電子の放出角度分布 $\chi(\boldsymbol{k})$ には，直接波と散乱波の干渉による強弱の分布が現れ，それを光電子回折パターンという．通常，その強弱の程度は平均値の15%程度である．光電子回折パターンには散乱原子の位置の情報が入っているので，計算と比較することによって，放出原子の周りの原子配列構造を決定することができる．光電子の運動エネルギーは，X線のエネルギーから内殻準位の結合エネルギーと仕事関数を引いたものなので，内殻準位のエネルギーが異なれば，運動エネルギーが異なり，運動エネルギーを選別することによって，元素の種類および環境を特定し，その原子の周りの構造解析をすることができるのが，光電子回折の特徴である．光電子回折の詳細については，2.7.1項を参照されたい．

(c) 光電子ホログラフィ

図2.7.22において，直接波 Ψ^0 は原子の内殻という小さな空間から発する干渉性の良い波なので，球面波と平面波の違いはあるが，図2.7.21の参照波とみなせる．散乱波 Ψ^S は，その周りの原子配列から放出される物体波である．スクリーンでは，直接波 Ψ^0 と散乱波 Ψ^S が位相情報を保持して干渉して干渉パターンを作っているので，スクリーン上のパターンはホログラムと考えられることがSzokeによって示された[1)]．

放出電子回折図形 $\chi(\boldsymbol{k})$ は，直接波 Ψ^0 と散乱波 Ψ^S の和の2乗で次のように表される．

$$\chi(\boldsymbol{k}) = \left|\Psi^0 + \sum_j \Psi_j^S\right|^2 \Big/ |\Psi^0|^2 \qquad (2.7.15)$$

ここで，簡単のために直接波 Ψ^0 として等方的な球面波 $\Psi^0 = e^{ikr}/r$ を考えると，座標ベクトル $\boldsymbol{r}_j$ にある j 原子を中心とした散乱波 Ψ_j^S は，遠方のスクリーンにおいて，次のような近似式で表される．

$$\Psi_j^S \xrightarrow{r\to\infty} \frac{e^{ikr}}{r} F_j(\boldsymbol{k})\, e^{ikr_j}\, e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j} \qquad (2.7.16)$$

ここで，$F_j(\boldsymbol{k})$ は j 原子の散乱因子を r_j で割ったものである．式(2.7.15)に代入すると，$|\Psi^0|^2$ は分子と分母で消えて，次のようになる．

$$\chi(\boldsymbol{k}) = \left|1 + \sum_j \tilde{F} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j}\right|^2 \qquad (2.7.17)$$

ここで，

$$\tilde{F} = F_j(\boldsymbol{k})\, e^{ikr_j} \qquad (2.7.18)$$

である．ある運動エネルギーの電子を測定しているときには，$\boldsymbol{k}$ の大きさ k は一定で，式(2.7.17)の χ はスクリーンまでの距離 R に依存せず，k の方向 $\hat{\boldsymbol{k}}$ だけの関数である．式(2.7.17)を2乗して出てくる四つの項のうち，初項は1で変化せず，電子回折図形のバックグラウンドを与えるだけなので省略する．第4項（散乱波の2乗から来る項）は小さくて角度変化も小さいのでこれも省略すると，式(2.7.17)の $\chi(\boldsymbol{k})$ は，

$$\chi(\boldsymbol{k}) \approx \sum_j \left\{\tilde{F}_j^* e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j} + \tilde{F}_i\, e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j}\right\} \qquad (2.7.19)$$

となる．ここで，原子 j と原点に対して対称な位置 $\boldsymbol{r}_j = -\boldsymbol{r}_j$ の所にも原子 j' があると考える．これ

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／２章☆コントロールＺ×　2014.02.27 08.54.57　Page 323

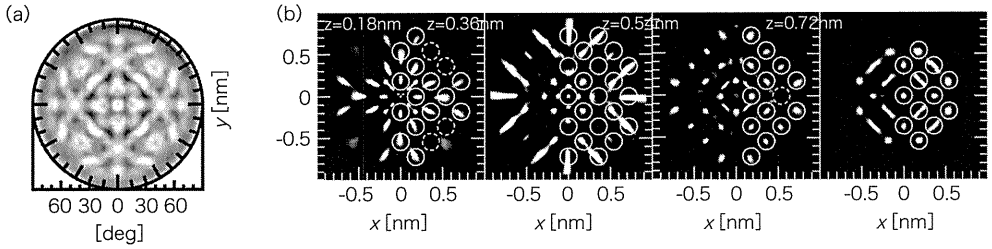


図 2.7.23　CuLVV オージェ電子でのホログラム(a)と，SPEA-MEM を用いて再生した１層，２層，３層，４層上の原子面での原子の分布

は，ホログラフィ変換像における共役像（ツイン像）を作り出す仮想的な原子である．すると，式(2.7.18)の二つの j からの項は，実際の原子 j と仮想原子 j' からの寄与の和であると考えられ，次のように一つにまとめることができる．

$$\chi(\boldsymbol{k}) \approx \sum_j \tilde{F}_j^* e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j} \tag{2.7.20}$$

ここで，実空間の原子分布を $\sum_j \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)$ で表すと，そのフーリエ変換は，$\sum_j \exp\{i\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{r}_i\}$ の形になることを思い出す．式(2.7.20)と見比べることにより，電子回折パターンは，ツインも含めた実格子のフーリエ変換であることを示している．電子回折やX線回折の場合に観測されるパターンは，実空間をフーリエ変換したものの２乗になって，位相の項が消えてしまっているのに対して，式(2.7.20)では位相の項がそのまま残っているため，単純なフーリエ変換で試行錯誤なしに原子分布が再現されることとなる．これがホログラフィ法と回折法の決定的な違いである．

単純なフーリエ変換の式は Barton によって最初に定式化された[2]が，ツイン像や多重散乱による効果を消すため，次のようないくつかのエネルギーで足し合わせる式が提案された[3]．

$$u(\boldsymbol{r}) = \int_k \mathrm{d}k e^{ikr} \iint_S \chi(\boldsymbol{k}) \exp\{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}\}\,\mathrm{d}\hat{\boldsymbol{k}} \tag{2.7.21}$$

ここで，$u(\boldsymbol{r})$ は原子配列を表す実空間の関数である．式(2.7.19)と式(2.7.21)を合わせて考えると，$\boldsymbol{r}$ が実像 $\boldsymbol{r}_j$ の時に最初の積分の値が大きくなり，ツイン像の時には振動が激しくなり，積分が小さくなる効果を持っている．

実際に式(2.7.21)で変換を行ってみると，原子配列が再現されるものの，F_j が等方的な球面波でないために，あまり精度が良くないことがわかる．近年，原子の種類まで考慮して F_j を計算し，最大エントロピー法を用いてホログラムを再現する手法で SPEA-MEM と呼ばれる $u(\boldsymbol{r})$ を求める方法[4),5)]が松下により開発され，原子配列の再現精度が飛躍的に向上した．

Cu の全半球 L_3VV オージェ電子ホログラム（図2.7.23(a)）から，この解析法により立体的な原子配列を計算した結果[6)]を同図(b)に示す．この結果，102 個もの原子位置を再構成することに成功している．

光電子ホログラフィの解析には，広い角度範囲の光電子角度分布が必要であるため，2.2.6 項で紹介されている二次元表示型の分析器が効果的に用いられている．また，光電子の二次元分布を用いて原子配列を直視する手法としては，同じく2.2.6項で紹介されている立体原子写真法がある．

(2)　蛍光X線ホログラフィ

(a) 蛍光X線ホログラフィ

蛍光X線ホログラフィは，図2.7.22の光電子が蛍光X線に変わったもので，放出原子から出た蛍光X線の球面波が，周りの原子によって散乱されて，十分遠方で干渉パターン $\chi(\boldsymbol{k})$ を作る点で，原理的には光電子ホログラフィと同じである．光電子の場合と大きく違うところは，一つの原子に

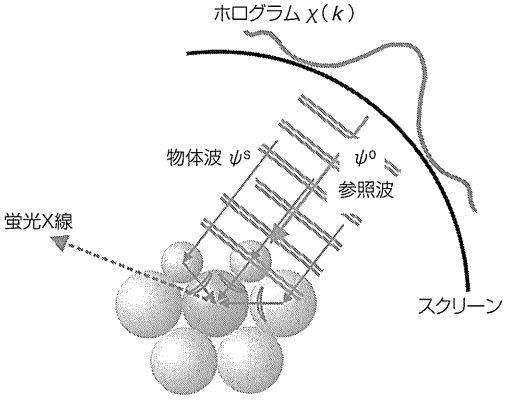


図 2.7.24　インバースモード蛍光X線ホログラフィの原理

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 324

よる散乱が弱く，平均自由行程がmmのオーダーになることであり，図2.7.22に描いたよりはるかに多くの原子が干渉パターンの生成に寄与している．局所構造の寄与を解析するためには，0.1%の強弱の変化を精度よく測定する必要がある．詳しくは最近のレビュー[7]を参照されたい．

(b) インバースモード蛍光X線ホログラフィ

実際の測定においては，図2.7.22のような蛍光X線の角度分布を測定する代わりに，図2.7.24に示すような，その時間反転対称な過程（インバースモード）を用いた測定をすることが多い．図2.7.24において，着目している原子から出てくるのは蛍光X線であり，それよりもエネルギーの高いX線をスクリーン上のホログラムの種々の方向から入射する．この高いエネルギーのX線が図2.7.22の着目原子から出たと仮定して，図2.7.22のように，スクリーン上にホログラムを作るとする．図2.7.24のように，このホログラムの強度の強い方向から入射するということは，図2.7.24の物体波の平面波と参照波の平面波の位相がそろっているということであり，図2.7.22の逆過程であることを考えると，物体波の平面波が各散乱原子に当たって散乱し，蛍光X線放出原子に到達した時には，その原子位置で散乱した物体波の集まりと参照波の位相がそろって強めあうことを意味している．強めあった入射波は強い蛍光X線を出すので，その蛍光X線の強度の入射方向依存性を測定すれば，ホログラムが測定できることになる．蛍光X線の放出角度分布を測定する方法では，X線のエネルギーは一つの値だけであるが，このインバースモードでは，蛍光X線よりも高いエネルギーをいくらでも選んで測定できるため，式(2.7.21)を用いてツイン像などを消すことができるというメリットがある．実際の測定では，検出器を回すよりも試料を二次元的に回転した方が簡単なので，大きな立体角の検出器を固定して，試料を回転して角度分布を測定する[8]．

初めての実験は，1996年にTegzeとFaigelというハンガリーの研究者によって行われた[9]．当時は実験室のX線管球を光源として用いており，測定には3ヶ月間かかっていたが，現在では放射光施設の高輝度の放射光を光源とし，湾曲した分光結晶と高速X線検出器アバランシェフォトダイオードを組み合わせた高感度検出システムを使うことにより，条件の良いときには，数時間でホログラム測定が可能となっている[10]．

蛍光X線ホログラフィの測定例として，Gaを0.5%ドープしたInSb，および標準試料としてのGaSbからのGaの周りの解析結果[11]を図2.7.25に示す．図(a)では，第1近接のSbの強度が非常に弱いが，このことから，GaとInの原子サイズが異なるために，第1近接のSbの位置が大きく揺らいでいることが示された．

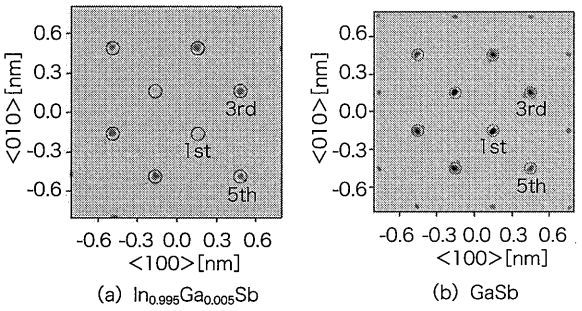


図2.7.25　(a)$In_{0.995}Ga_{0.005}Sb$，(b)GaSbからのGaの周りのホログラフィ再生像

【文 献（2.7.6）】

1) A. Szoke: AIP Conference Proceedings, No. 147, AIP New York (1986)
2) J. J. Barton: Phys. Rev. Lett. 61, 1356 (1988)
3) J. J. Barton: Phys. Rev. Lett. 67, 3106 (1991)
4) T. Matsushita, A. Yoshigoe and A. Agui: Europhys. Lett., 71, 597 (2005)
5) T. Matsushita, F. Matsui, H. Daimon and K. Hayashi: J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 178-179, 195 (2010)
6) T. Matsushita, F. Z. Guo, F. Matsui, Y. Kato and H. Daimon: Phys. Rev. B, 75, 085419 (2007)
7) K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, W. Hu and T. Matsushita: J. Phys.: Condens. Matter 24, 093201 (15 pp) (2012)
8) K. Hayashi, M. Miyake, T. Tobioka, Y. Awakura, M. Suzuki and S. Hayakawa: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 467/468, 1241 (2001)
9) M. Tegze and G. Feigel: Nature 380, 49 (1996)
10) K. Hayashi, M. Miyake, T. Tobioka, Y. Awakura, M. Suzuki and S. Hayakawa: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 467/468, 1241 (2001)
11) S. Hosokawa, N. Happo, T. Ozaki, H. Ikemoto, T. Shishido and K. Hayashi: Physical Review B 87, 094104 (2013)

（大門　寛）

2.7.7　X線回折法

(1)　X線回折の基礎[1),2)]

(a) ブラッグ条件

結晶は，原子または原子の集団が周期的に配列

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 325

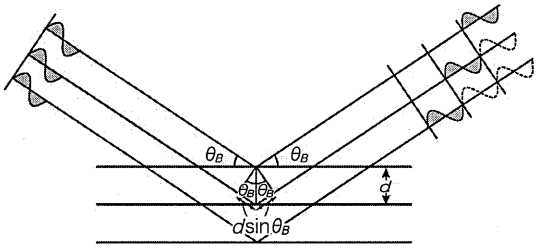


図 2.7.26　ブラッグ条件

し，空間格子をつくっている．その間隔は通常，数Åである．波長がそれと同じ程度，あるいはそれより短いX線が入射すると，結晶格子が回折格子の役目をして，特定の方向へ散乱される波が互いに強め合うことになる．この干渉現象を回折といい，1912年にラウエによって発見された．X線回折を利用すれば，結晶内の原子配置が決められる．この結晶構造解析は，20世紀初頭にブラッグ父子によって初期の開拓的研究が行われた．

図 2.7.26 のように，面間隔が d の格子面に波長 λ のX線が入射するとする．まず1枚の格子面について見ると，入射X線と回折X線がこの格子面となす角が等しければ，各散乱波の位相はそろっており，波は干渉し互いに強め合う．次に，平行な異なった格子面により等角の反射を受けた波の間の干渉を考える．異なった面による散乱波は，隣り合う面からの散乱波の光路差 $2d\sin\theta$ が波長の整数倍 $n\lambda$ に等しければ，すなわち，

$$2d\sin\theta_B = n\lambda \tag{2.7.22}$$

であれば，位相はそろって波は強め合い，回折が起こる．これをブラッグ条件と呼ぶ．θ_B をブラッグ角（回折角），n をブラッグ反射の次数という．

(b) 原子散乱因子

波数ベクトル $\boldsymbol{k}_0$ をもつ平面波 $\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}_0\exp\{i(\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)\}$ が原子に入射する場合を考える．原点から $\boldsymbol{r}$ だけ離れた点における電子密度を $\rho(\boldsymbol{r})$ とする．この点における微小体積要素 $d\boldsymbol{r}$ の中にある電子 $\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$ によって散乱された $\boldsymbol{k}$ の波が，遠く離れた $\boldsymbol{R}$ で観測されたとする．このとき，$\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k}$ は散乱ベクトルと呼ばれ，$\boldsymbol{K}$ で表される．また，その大きさは $K=(4\pi/\lambda)\sin(\Theta/2)$ である．ここで Θ は散乱角である．微小体積要素から散乱される波を原子全体にわたって積分することによって，原子による散乱波，

$$\boldsymbol{E}_S=-r_e\boldsymbol{E}_0\frac{e^{ikR}}{R}\int\rho_{\text{原子}}(\boldsymbol{r})\,e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}\,d\boldsymbol{r} \tag{2.7.23}$$

が得られる．ここで，r_e は古典電子半径である．また，積分の前の因子は1電子による球面波状の散乱波を表しており，フーリエ変換の形をした積分の部分は，

$$f(\boldsymbol{K})=\int\rho_{\text{原子}}(\boldsymbol{r})\,e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}\,d\boldsymbol{r} \tag{2.7.24}$$

と表され，原子散乱因子と呼ばれる．また，散乱波の強度は，1個の電子による散乱強度 I_e を用いて，

$$I(\boldsymbol{K})=I_e|f(\boldsymbol{K})|^2=I_e\left|\int\rho_{\text{原子}}(\boldsymbol{r})\,e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}\,d\boldsymbol{r}\right|^2 \tag{2.7.25}$$

のように書き表せる．

(c) 構造因子

散乱体を原子の集合体とみなすことによって，試料からの散乱波は，

$$F(\boldsymbol{K})=\int_{\text{散乱体}}\rho(\boldsymbol{r})\,e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}\,d\boldsymbol{r}$$

と表される．特に，結晶では，電子密度分布 $\rho(\boldsymbol{r})$ は三次元的な周期性をもっている．結晶格子の基本ベクトルを $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ とし，原点から $\boldsymbol{r}=u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c}$ の位置にある格子点（u, v, w）に注目し，原点からその格子点が属する単位格子内の1点までのベクトルを $\boldsymbol{r}=u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c}+\boldsymbol{r}'$ とすれば，$\rho(\boldsymbol{r})=\rho(\boldsymbol{r}')$ が成り立つ．よって，結晶全体の構造因子は，

$$A(\boldsymbol{K})=\int_{\text{結晶}}\rho(\boldsymbol{r})\,e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}\,d\boldsymbol{r} \tag{2.7.26}$$

$$=\sum_u\sum_v\sum_w\exp\{-i\boldsymbol{K}\cdot(\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c})\}\times\int_{\text{単位格子}}\rho(\boldsymbol{r}')\,e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}'}\,d\boldsymbol{r}' \tag{2.7.27}$$

となる．ここで，

$$F_{\text{結晶}}(\boldsymbol{K})=\int_{\text{単位格子}}\rho(\boldsymbol{r}')\,e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}'}\,d\boldsymbol{r} \tag{2.7.28}$$

は結晶構造因子と呼ばれ，単位格子内の電子密度分布あるいは原子配置によって決まる量である．単位格子内の j 番目の原子はその格子点から $\boldsymbol{r}_j$ の位置にあるとし，j 番目の原子に伴う電子密度分布を $\rho_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ で表すと，$\rho(\boldsymbol{r})$ はそれらの重ね合せとして，$\rho(\boldsymbol{r})=\sum\rho_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ となる．そこで式(2.7.28)は，

$$F_{\text{結晶}}(\boldsymbol{K})=\sum_j f_j(\boldsymbol{K})\,e^{-i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}'} \tag{2.7.29}$$

となる．f_j は j 番目の原子の原子散乱因子である．

(d) ラウエ関数とラウエ条件

式(2.7.27)の格子点の和の項を $G(\boldsymbol{K})$ とおく．結晶の外形を平行六面体として，3辺が $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 326

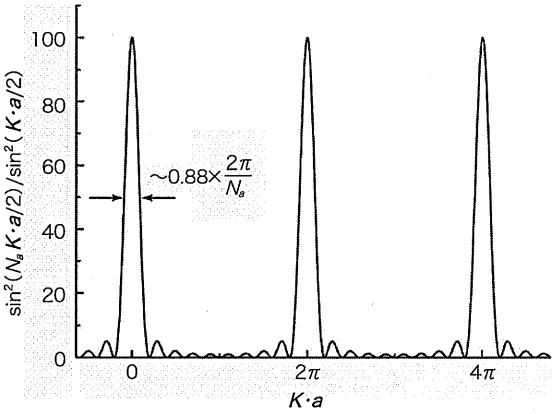


図 2.7.27　$N_a=10$ の場合のラウエ関数 $\sin^2(N_aK\cdot a/2)/\sin^2(K\cdot a/2)$

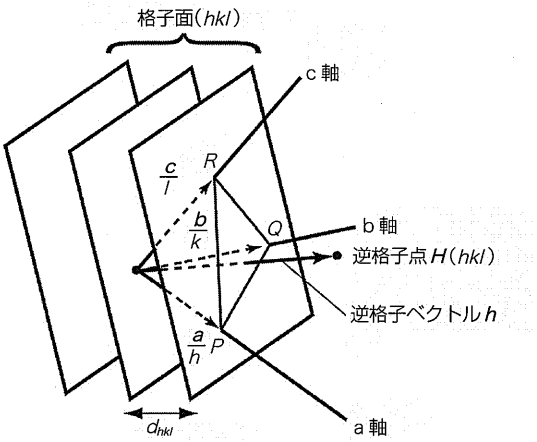


図 2.7.28　格子面と逆格子の関係

の軸に平行で，各軸方向の単位格子の繰返し数を N_a，N_b，N_c とすると，

$$|G(\boldsymbol{K})|^2=\frac{\sin^2(N_a\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{a}/2)}{\sin^2(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{a}/2)}\frac{\sin^2(N_b\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{b}/2)}{\sin^2(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{b}/2)}\times\frac{\sin^2(N_c\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{c}/2)}{\sin^2(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{c}/2)} \tag{2.7.30}$$

となる．これはラウエ関数と呼ばれる．これを一次元で見てみると，$\sin^2(N_a\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{a}/2)/\sin^2(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{a}/2)$ は横軸を $\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{a}$ にとって，図 2.7.27 のように表される．$\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{a}=2\pi h$（$h$ は 0 または正，負の整数）のとき，主極大をもち，主極大の両側にいくつかの副極大が現れる．主極大の高さは N_a^2，半値幅は約 $0.88\times2\pi/N_a$ である．副極大の高さは N_a が大きくなるとほとんど無視することができる．このことから，式(2.7.30)のラウエ関数は，N_a, N_b, N_c がすべて大きい通常の結晶の場合には，h，k，l を 0 または正，負の整数として，

$$\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{a}=2\pi h,\quad \boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{b}=2\pi k,\quad \boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{c}=2\pi l \tag{2.7.31}$$

のときだけ鋭い極大をもち，極大値は，

$$|G(\boldsymbol{K})|^2=(N_aN_bN_c)^2=N^2 \tag{2.7.32}$$

となる．N_a，N_b，N_c は結晶内の単位格子の総数 N である．式(2.7.31)はラウエ条件と呼ばれ，ブラッグ条件と等価である．

(e) 逆格子

回折現象を論ずるときには，逆格子の考えを用いるのが便利である．図 2.7.28 のように，結晶の格子面(*hkl*)の向きは原点から引いた格子面の法線の方向によって表し，格子面の面間隔はその法線の長さが面間隔の逆数 $1/d_{hkl}$ に等しくなるようにとって表す．このようにして方向と長さを決めた法線の先端点の集合は格子を形成する．その先端点を逆格子点 $H(hkl)$，その格子を逆格子と呼ぶ．

結局，原点から各逆格子点に至る逆格子ベクトル $\boldsymbol{g}$ の方向と長さによって格子面(*hkl*)の方向と面間隔が表示されることになる．もとの格子の基本ベクトルを $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ とすれば，逆格子の基本ベクトルは，

$$\boldsymbol{a}^*=\frac{2\pi\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}}{\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})},\quad \boldsymbol{b}^*=\frac{2\pi\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}}{\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})},$$

$$\boldsymbol{c}^*=\frac{2\pi\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}}{\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})} \tag{2.7.33}$$

と定義され，逆格子点（h，k，l）に至る逆格子ベクトルは，

$$\boldsymbol{g}=h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^* \tag{2.7.34}$$

と書ける．また，$\boldsymbol{a}^*$，$\boldsymbol{b}^*$，$\boldsymbol{c}^*$ と $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ の間には，次のような直交関係がある．

$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{a}=\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{b}=\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{c}=2\pi$$
$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}=\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{c}=\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}=\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{a}=\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{a}=\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{b}=0 \tag{2.7.35}$$

ラウエ条件（式(2.7.31)）は，逆格子ベクトル(式(2.7.34)）とベクトルの関係式（式(2.7.35)）を用いて，

$$\boldsymbol{K}(=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)=\boldsymbol{g} \tag{2.7.36}$$

と書くことができる．これは散乱波の波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ と入射波の波数ベクトル $\boldsymbol{k}_0$ の差，すなわち散乱ベクトル $\boldsymbol{K}$ が，ある逆格子ベクトル $\boldsymbol{g}$ に一致するとき，回折が起こることを示している．このときのピーク強度は，

$$I(\boldsymbol{g})=I_eN^2|F_{結晶}(\boldsymbol{g})|^2 \tag{2.7.37}$$

となる．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 327

(f) 運動学的回折理論と動力学的回折理論

これまでの取扱いは，入射波が結晶中で1回だけ散乱するとした運動学的回折理論に基づいている．これは，結晶が小さな干渉性の領域をもち，互いにわずかに傾いた結晶片の集合からなるモザイク結晶としたときに成り立つ理論である．一方，結晶が完全になってくると，入射波が結晶中で何回も散乱し，入射X線と回折X線との間に干渉が生ずる．これを考慮した理論が動力学的回折理論である．

今，両方の理論で得られる積分反射能，すなわち積分反射強度と入射強度の比を比べる．回折面に平行な結晶表面において反射する場合を考え，入射X線は偏光していないとする．モザイク結晶では，線吸収係数を μ とすれば，

$$R_k = \frac{1}{2\mu} r_e^2 N^2 \left|F_{結晶}\right|^2 \lambda^3 \frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin 2\theta} \qquad (2.7.38)$$

となる．

一方，完全結晶では，吸収を無視すると，

$$R_d = \frac{8}{3\pi} r_e^2 N \left|F_{結晶}\right| \lambda^2 \frac{1+|\cos 2\theta|}{2\sin 2\theta} \qquad (2.7.39)$$

である．式(2.7.38)は $N^2|F_{結晶}|^2$ に比例し，また式(2.7.39)は $N|F_{結晶}|$ に比例しており，積分反射能はモザイク結晶の方が完全結晶より格段に強い．したがって，結晶の完全性が増すと積分反射能は減る．現実の結晶は，これら両極端の間に分布する．多くの場合，モザイク結晶の取扱いから出発するが，結晶に多重散乱をする領域が増えてくると，積分反射能は減衰していく．これを消衰効果という．

(2) X線回折を用いたイメージング手法

(a) X線トポグラフィ[3)~5)]

X線トポグラフィとは，X線の回折現象を利用して単結晶中の格子欠陥の空間分布や格子歪みをブラッグ回折の強度変化により画像化する技術である．入射X線の平行度が高い場合に，回折スポットを二次元検出器で拡大して観察すると，試料の内部構造の実空間分布に対応した回折強度の強弱がスポット内部に観察される．これがX線トポグラフィ像である．回折強度のコントラストには，以下で述べる結晶構造因子，結晶方位，消衰効果によるものがある．

① 結晶構造因子によるコントラスト

異なる材料や同一の材料の異なる相が，それぞれ異なる結晶構造因子をもつために起こる回折X線の強度分布である．

② 結晶方位によるコントラスト

回折を起こす格子面の傾きの分布によるものである．入射X線が単色X線の場合，回折条件を満たす方位を有する格子面のみから回折が起こり，そこが画像化される．それ以外の部分は画像化されない．すなわち，単色X線を用いた場合の結晶方位コントラストは，画像の有無で表示される．これに対し入射X線が白色X線の場合，試料内に格子面の方位分布があっても，すべての領域で回折が起こる．これは，式(2.7.22)において θ_B が分布をもっていても，入射白色X線中に回折条件を満たす波長 λ が含まれており，自動的に回折条件が満たされるためである．したがって異なる方位の回折面からのX線トポグラフィ像は，異なる波長で形成され，またその出現位置も異なる．

③ 消衰効果によるコントラスト

転位の観察において最も一般的なコントラストの要因である．転位周辺部の歪み場で起こる運動学的回折による画像が，転位周辺部以外の完全結晶部で起こる動力学的回折による画像に上乗せして観察される．したがって，転位周辺部はその他の部分より強い強度で示される．消衰コントラストが生じるためには，完全結晶部の厚さが消衰距離より厚くなければならない．薄い場合は，転位周辺部とそれ以外の部分では強度差はほとんど生じない．

X線トポグラフィは，1930～1940年代にX線ビームを単結晶表面に照射して表面側に出てくる回折ビームの像に，結晶の微細構造が観察され，結晶性の評価ができることが見い出されたことに始まる．1950年代になると，高品質のSi，Ge単結晶が得られるようになり，透過回折像に転位などの個々の格子欠陥が観察できることがわかってきた．その後，トラバース・トポグラフィや2結晶トポグラフィが開発され，転位像などの観察がより容易に精密に行えるようになった．

1960年代に入ると，半導体エレクトロニクスが進展するとともに，Siなどの基板材料の高品質化が要求され，X線トポグラフィによる結晶評価が盛んになった．装置的には，微小焦点X線発生装置，ラング・カメラ，2結晶カメラなどが市販され，実験室系X線トポグラフィが広く普及した．

1970年代には，回転対陰極型の強力X線発生装置とテレビカメラを用いて，高温での実時間観

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 328

察も試みられた．観察された欠陥像の解釈のために，高木方程式[6]に基づくシミュレーションも発展し，そのアルゴリズムも確立された．また，同じ時期に，放射光X線を用いたトポグラフィも始まった．放射光X線を用いることで，特に実験室系トポグラフィでは実験が困難であった平面波X線トポグラフィ実験が可能になった．

1990年代以降，SPring-8のような第3世代放射光施設において，極めて強力なX線が使えるようになったことに加えてコンピュータの発達によりデータ処理が容易になったことで，三次元トポグラフィ技術が進展した．

(b) X線散漫散乱とスペックル

結晶によるX線回折では，逆格子点近傍で，各単位胞からの散乱波の重なりが強い回折強度を与える．これに加えて，結晶中に不純物原子によるクラスタや転位などの“平均構造からのずれ”が存在すると，回折スポットの周辺に微弱な強度分布を与えることが知られている．これは，X線散漫散乱と呼ばれ，規則-不規則転移を伴う短範囲規則構造の解析[7]や時効硬化型アルミニウム合金において，時効過程で母相中に現れる溶質原子の集合体（ギニエ・プレストンゾーン）の解析[8]に使われた．また，X線散漫散乱のうち，逆格子原点近傍で観測される散乱は，特にX線小角散乱と呼ばれ，微粒子や液晶，合金の内部構造といった数ナノメートルレベルでの規則構造の分析に用いられる．X線のコヒーレンスが良くない場合は，なだらかな強度分布としてX線散漫散乱が観測され，X線が照射された領域の平均的な構造情報が得られる．一方，入射X線のコヒーレンスが良い場合には，散漫散乱による強度分布は，斑点模様となって観測される．この斑点模様は，特にスペックルパターンと呼ばれ，試料の局所的な構造情報に対応している．

X線領域におけるスペックルパターンの観測は，1991年にSuttonらが初めて報告した[9]．彼らは，規則-不規則転移を示す$AuCu_3$合金の規則相および不規則相からのスペックルパターンを観測し，不規則相中の短範囲規則構造に由来するスペックルを観測した．また，スペックル強度の時間変化を測定することで，これに対応する局所的な構造の時間変化を解析することが可能であり，これはX線光子相関法（XPCS：X-ray photon correlation spectroscopy）と呼ばれ，規則-不規則臨界点付近における原子移動のダイナミクス[10]や反強磁性体ドメイン構造のダイナミクス[11]の解析に応用された．

(c) コヒーレント回折イメージング

スペックルパターンを用いた重要なイメージング技術として，コヒーレント回折イメージング（CDI：coherent diffractive imaging）がある．これは，スペックルパターンを細かくサンプリングし，位相回復計算を実行することで，試料の実空間像を再構成するイメージング手法である．レンズを用いることなく高分解能X線イメージングを行うことができることが，本イメージング手法の最大の特徴である．

CDIは，1999年にMiaoら[12]が軟X線を用いてその実証実験に成功して以来，現在に至るまで急速に進歩している．CDIは，その光学系によっていくつかに分類される[13]．図2.7.29(a)に示す平面波照明型の前方散乱CDIが，Miaoらの実証した方法である．孤立物体にコヒーレントX線を照射し，そのスペックルパターンを遠方で測定する．試料が微小である場合，運動学的回折理論が適用でき，X線回折波の複素振幅は構造因子$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{K})$に比例し，スペックル強度は$|\boldsymbol{F}(\boldsymbol{K})|^2$に比例する．ここで，回折強度から直接，試料の実空間像を得ることはできないことは，位相問題としてよく知られている．しかしながら，オーバーサンプリング条件[14]を満足するスペックルパター

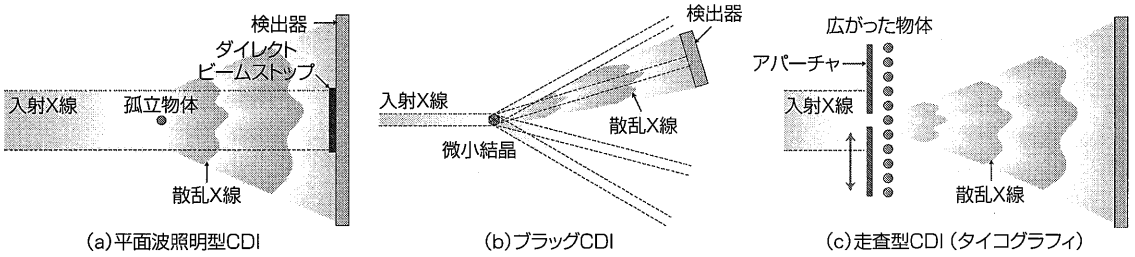


図2.7.29　CDIの分類

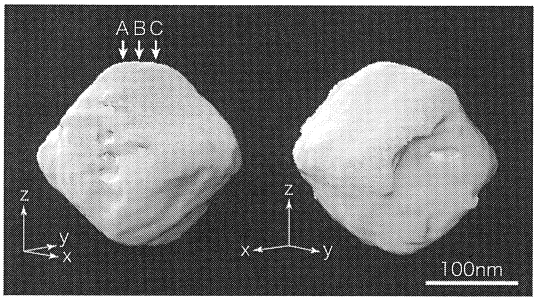
／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 329

ンを取得し，反復的位相回復アルゴリズムを実行することによって，試料の電子密度分布 $\rho(\boldsymbol{r})$ を再構成することができる．この反復的位相回復アルゴリズムには，Fienup によって提案された Hybrid　Input-Output アルゴリズム[15]，あるいはそれを改良したアルゴリズム[16]が用いられることが多い．この平面波照明型の前方散乱 CDI では，結晶，非結晶に関わらず，試料の電子密度分布が得られる．

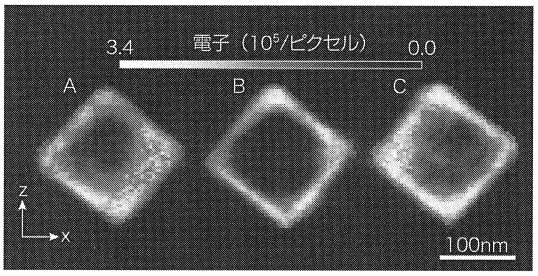
一方，試料が結晶である場合には，図 2.7.29(b) に示すような試料からのブラッグ回折に由来するスペックルパターンを取得することで，試料像を再構成することが可能である．この手法は，一般に，ブラッグ CDI と呼ばれ，試料の電子密度分布に加え，格子面の歪みに関する情報も取得できるのが特徴である．Robinson らは，このブラッグ CDI を用いて，Si 基板上での Pb ナノ結晶の歪み分布を可視化することに成功した[17]．平面波照明型の CDI では，試料は孤立物体に限定されるが，非孤立物体であっても観察を可能にするのが，図 2.7.29(c) に示す走査型 CDI（通称：X線タイコグラフィ）である．“タイコ”とはギリシャ語で重なり（$\pi\tau\nu\xi$＝fold）を意味し，X線タイコグラフィでは，X線の照射領域が重なり合うように試料を二次元走査し，各点からのスペックルパターンを取得する．平面波照明型 CDI では，孤立物体周辺の電子密度ゼロ領域を位相回復計算の実空間拘束に用いるのに対し，X線タイコグラフィにおいては，重なり領域を実空間拘束に用いる．2007 年に Rodenburg ら[18]が X線タイコグラフィの実証実験に成功して以来，多くの報告がなされている．

前項までの結像型 X線顕微鏡や走査 X線顕微鏡と比べて，CDI の優位な特徴は，その空間分解能にある．X線顕微鏡の空間分解能は，現在，X線集光素子の性能によって制限されており，実用的な空間分解能は～30 nm である．一方 CDI は，原理的に X線波長程度の空間分解能が達成可能であり，三次元で 10 nm より良い空間分解能が達成され（**図 2.7.30**）[19]，今後さらなる高分解能化が期待できる．しかしながら，放射光 X線を利用した CDI では，試料への X線照射損傷が分解能を制限することが予測されており，材料科学系試料では三次元空間分解能で 1 nm を超えることが難しいとされている．

この限界を超えるのが，次世代 X線光源である X線自由電子レーザ（XFEL：X-ray free electron laser）を用いた CDI である．第 3 世代放射光は，部分的にコヒーレントな X線が得られるが，XFEL は空間的に完全なコヒーレント X線が利用可能である．また，SPring-8 の～10^9 倍という極めて高いピーク輝度を有し，パルス幅が 10～30 フェムト秒と極めて短いため，試料が破壊される前にスペックルパターンを測定可能であり[20]，例えば，結晶化が困難な膜タンパク質など，X線結晶構造解析が難しい試料系への適用が有望視されている．



(a) 等電子密度像



(b) 断面像

図 2.7.30　高分解能平面波照明型 CDI によって可視化された金/銀ナノボックス粒子

【文 献（2.7.7）】

1) 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会編集：マイクロビームアナリシス，朝倉書店（1985）
2) 菊田惺志：X線散乱と放射光科学－基礎編，東京大学出版会
3) B. K. Tanner: *X-ray Diffraction Topography*, Pergamon, Oxford（1976）
4) 川戸清爾：放射光 X線トポグラフィの進展，日本結晶学会誌 54, 2-11（2012）
5) 梶原堅太郎，飯田　敏，向出大平，川戸清爾：日本結晶学会誌 54, 12-17（2012）
6) S. Takakgi: Acta Crystallogr. 15, 1311-1312（1962）
7) P. Bardhan, J. B. Cohen: Acta Crystallogr., Sect. A 32, 597-614（1976）
8) E. Matsubara, J. B. Cohen: Acta Metall. 31, 2129-2135（1983）
9) M. Sutton, S. G. Mochrie, T. Greytak, S. E. Nagler, L. E.

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 330

Berman, G. A. Held, and G. B. Stephenson: Nature 352, 608 (1991)
10) S. Brauer, G. B. Stephenson, M. Sutton, R. Bruning, E. Dufresne, S. G. J. Mochrie, G. Grubel,J. Als-Nielsen, D. L. Abernathy: Phys. Rev. Lett. 74, 2010-2013 (1995)
11) O. G. Shpyrko, E. D. Isaacs, J. M. Logan, Yejun Feng, G. Aeppli, R. Jaramillo, H. C. Kim, T. F. Rosenbaum, P. Zschack, M. Sprung, S. Narayanan, A. R. Sandy: Nature 447, 68-71 (2007)
12) J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz, D. Sayre: Nature (London) 400, 342-344 (1999)
13) H. N. Chapman, K. A. Nugent: Nat. Photonics 4, 833-839 (2010)
14) 西野吉則，石川哲也：放射光 19, 3-14 (2006)
15) J. R. Fienup: Appl. Opt. 21, 2758-2769 (1982)
16) S. Marchesini: Rev. Sci. Instrum. 78, 011301 (2007)
17) M. A. Pfeifer, G. J. Williams, I. A. Vartanyants, R. Harder, I. K. Robinson: Nature (London) 442, 63-66 (2006)
18) J. M. Rodenburg, A. C. Hurst, A. G. Cullis, B. R. Dobson, F. Pfeiffer, O. Bunk, C. David, K. Jefimovs, I. Johnson: Phys. Rev. Lett. 98, 034801 (2007)
19) Y. Takahashi, N. Zettsu, Y. Nishino, R. Tsutsumi, E. Matsubara, T. Ishikawa, K. Yamauchi: Nano Lett. 10, 1922-1926 (2010)
20) R. Neutze, R. Wouts, D. van der Spoel, E. Weckert, J. Hajdu: Nature (London) 406, 752-757 (2000)

（高橋　幸生）

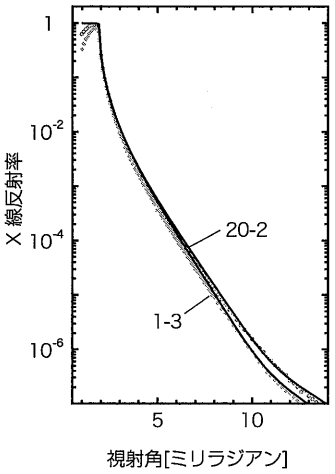
2.7.8　X線反射率，表面回折，反射小角散乱

(1) X線反射率[1)~3)]

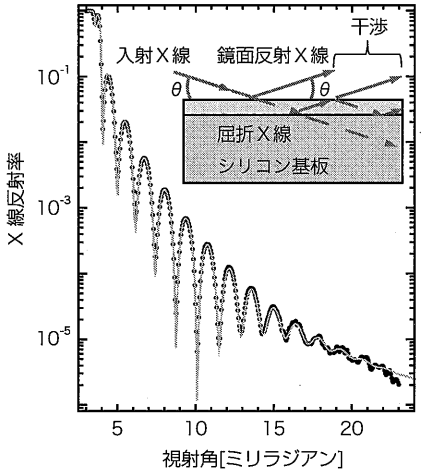
X線は波長の短い電磁波であり，物質に対する透過能の高さでよく知られている．他方，光学的な全反射の現象を利用すると，その透過能を極限的に抑えることができ，表面や薄膜の解析を行うことができる．ここでは，最も実用的で幅広い応用が期待できる手法であるX線反射率法，表面回折，反射小角散乱について述べる．

物質のX線に対する屈折率を $n=1-\delta-i\beta$ のように表記すると，δ は多くの場合 10^{-5}～10^{-6} のような値であり，実数部はほとんど1に近い．このため，物質の外部で光学的な全反射が生じる．β は吸収に関係する量で，線吸収係数 μ を用いて，$\beta=\mu\lambda/4\pi$ のように表現することができ，単色光に対しては直線関係がある．この β が十分に小さいとき，全反射臨界角 θ_C は，$\theta_C=\sqrt{2\delta}$ のように近似的に表され，θ_C よりも浅い視射角（表面と入射X線のなす角）で入射したX線は全反射を起こす．

典型的なX線反射率のデータの例を，図2.7.31 (a), (b)に示す．挿入図に示すように，入射X線に対して鏡面反射X線と屈折X線が生じる．X線



(a) 鏡面研磨仕上げのレベルの異なる二つの合成石英ミラー．臨界角から密度，カーブ全体の減衰の状況から表面ラフネスがわかる．X線エネルギー16.0keV．仕上げレベルがの高い20-2と低い1-3の表面ラフネスの差がデータに表れている．



(b) シリコン基板上にスパッタ法で堆積させたカーボン薄膜（膜厚52.6nm）の実測データ（黒丸）と解析結果（直線）．測定には物質・材料研究機構のX線反射率測定装置（X線エネルギー8.04keV）が用いられた．干渉縞の周期から膜厚が求められる．図では，解析と実験の一致の度合いを示すR因子は3.47%．

図2.7.31　X線反射率の測定データの例

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 331

反射率とは，鏡面反射X線強度と入射X線強度の比のことであり，5～8桁に及ぶ対数目盛で表されることが多い．低角度の全反射域では，入射X線の強度とほとんど変わらないきわめて強い反射が観測されるが，高角度では何桁も弱くなる．

X線反射率は，単色X線を用いる場合には視射角の関数として，白色X線を扱う場合には，視射角固定のままX線波長（エネルギー）の関数として測定される．それぞれ特色があるが，前者が圧倒的に多く採用されている．前者の場合，X線反射率のデータの横軸は，視射角(θ)もしくは散乱角(2θ)をmrad（1/1000ラジアンで約0.06度に相当），もしくは度，秒等の単位で表示される．また散乱ベクトル（$4\pi\sin\theta/\lambda$，λはX線の波長）で表現されることもある．

$\theta/2\theta$走査を行う点で，粉末X線回折の測定と類似しているが，X線反射率の測定で扱う角度はたかだか0.2～8°(2θ)と，きわめて浅く，かつ範囲も狭い．また，X線反射率は，表面，界面が平坦かつ平滑でありさえすれば，どんな構造のどんな物質の薄膜・多層膜でも測定可能であり，結晶構造等には依存しない．試料サイズは，実験室系では5～15ミリ角程度を想定することが一般的であるが，最近は微小領域の分析も可能になってきており，特に放射光利用ではミクロンまたはそれ以下の大きさの視野での解析も行われている．

全反射現象が生じるとき，もし，試料が単一の物質からなる基板のようなもので，密度が一様と見なせる場合は（図2.7.31(a)の場合），表面が理想的に平滑であるとして，波長λの単色X線に対する反射率Rは，視射角θに依存して，

$$R(\theta)=\frac{(\theta-A)^2+B^2}{(\theta+A)^2+B^2} \tag{2.7.40}$$

のように書ける．ここで，A，Bは，

$$A=\sqrt{\frac{\sqrt{(\theta^2-2\delta)^2+4\beta^2}+(\theta^2-2\delta)}{2}},\quad B=\frac{\beta}{A} \tag{2.7.41}$$

である．

この時，屈折X線は深さ方向に指数関数的に強度が減衰し，視射角θのときに，深さzにおける強度は，

$$I(\theta,z)=S(\theta)\times\exp\left(-\frac{z}{D(\theta)}\right)$$
$$S(\theta)=\frac{4\theta^2}{(\theta+A)^2+B^2},\quad D(\theta)=\frac{\lambda}{4\pi B^2} \tag{2.7.42}$$

と書ける．$S(\theta)$，$D(\theta)$は表面でのX線強度，ならびに侵入深さである．いずれも，X線反射率と同様，全反射臨界角の前後で急激に変化する．上式はzが正または0の場合にあてはまる式であるが，負の時，すなわち表面から真空（もしくは気相）側での強度分布は，入射波と反射波との重なりによる干渉を反映した次式のようになる．

$$\begin{aligned}I(\theta,z)&=\frac{S(\theta)}{2\theta^2}\{\theta^2+A^2+B^2+(\theta^2-A^2-B^2)\\&\qquad\times\cos(\tau(\theta))+B\theta\sin(\tau(\theta))\}\\&=\frac{S(\theta)}{2\theta^2}\{\theta^2+\sqrt{(\theta^2-2\delta)^2+4\beta^2}\\&\qquad+\left(\theta^2-\sqrt{(\theta^2-2\delta)^2+4\beta^2}\right)\\&\qquad\times\cos(\tau(\theta))+B\theta\sin(\tau(\theta))\}\end{aligned}$$
$$\tau(\theta)=\frac{4\pi\theta|z|}{\lambda} \tag{2.7.43}$$

先の式と同様，$z=0$のときは$S(\theta)$に一致する．また，この式から視射角θのとき，$\lambda/(2\theta)$を周期とする定在波が物質表面に立つことがわかる．

他方，試料が基板上に形成された薄膜・多層膜の場合，つまり，界面を持つ場合は，界面での多重反射による干渉効果を考慮する必要がある[4]．反射率は，臨界角を境にして単調減少するのではなく，干渉を反映して振動する（図2.7.31(b)）．振動周期は薄膜の厚さと関連があり，膜厚が大きくなると周期が減少する．また試料内部に侵入したX線は，単純な指数関数ではない複雑な強度分布を持つ．

このような状況では，図2.7.32のような一般的な多層膜モデルにおいて，各界面での電場ベクトルの境界条件を考慮すればよい．すなわち，第

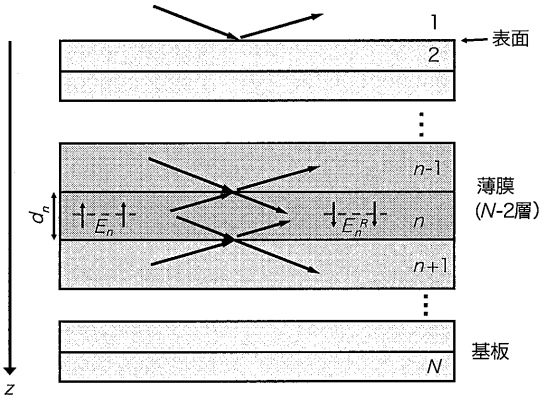


図2.7.32　多層膜モデル．Parrattにより提案され[4]，鏡面反射率の理論式の導出に用いられる

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 332

n層中央での入射波（深い方向に進む波），反射波（表面に向かう波）の電場ベクトルの振幅をそれぞれE_n，E_n^Rとすれば，第$(n-1,\ n)$界面での連続性を満足するために，

$$\begin{aligned} &a_{n-1}E_{n-1}+a_{n-1}^{-1}E_{n-1}^R \\ &\quad=a_n^{-1}E_n+a_nE_n^R\left(a_{n-1}E_{n-1}-a_{n-1}^{-1}E_{n-1}^R\right)f_{n-1}k \\ &\quad=(a_n^{-1}E_n-a_nE_n^R)f_nk \end{aligned} \tag{2.7.44}$$

のようになる．ここで，f_n, k, a_nは，

$$f_n=\sqrt{(\theta^2-2\delta)-i2\beta},\ k=\frac{2\pi}{\lambda}$$
$$a_n=\exp\left(-i\frac{kf_nd_n}{2}\right) \tag{2.7.45}$$

である．

これらの関係から，第$(n-1,\ n)$界面での反射係数$R_{n-1,n}(=a_{n-1}^2E_n/E_n^R)$は，フレネル係数$F_{n-1,n}$$(=(f_{n-1}-f_n)/(f_{n-1}+f_n))$を用いて，

$$R_{n-1,n}=a_{n-1}^4\frac{R_{n,n+1}+F_{n-1,n}}{R_{n,n+1}F_{n-1,n}+1} \tag{2.7.46}$$

のような漸化式で表現されるので，最下の界面から順に上の界面の反射係数を計算していくと，最終的に$R(\theta)=|R_{1,2}|^2$により，反射率を求めることができる．

以上の議論に加え，均一密度の表面の場合も，薄膜・多層膜の場合も，表面，各界面が完全に平滑ではなく，有限のラフネスを持つことの影響を考慮する必要がある．現在までの多くの研究では，反射係数にNevot-Crossの係数[5]を乗じることで補正されることが多い．ただし，形状が単純なガウス型で取り扱えない場合や，一方の層の物質が隣り合う層に拡散する場合のように，界面に対して対称ではない分布を持つ時は，別のアプローチが必要なこともある．

薄膜・多層膜のX線反射率データの解析では，X線の波長，層の総数，各層の化学組成を既知とし，各層の密度，厚さ，表面と各界面のラフネスの一部または全部を数値として求める．薄膜の形状を持たない固体・液体等の表面の場合も，表面近傍の電子密度の深さ分布の形状プロファイルを議論する際，密度の異なる層の存在を前提とするモデルを検討し，薄膜・多層膜の場合の解析とよく似た方法が採用されることも少なくない．上述の理論式によって計算されるX線反射率と実験データのフィッティング[6)~8)]により，あるいはフーリエ変換法等[9),10)]を併用しつつ，各パラメータを求めることができる．厚さは数～数千Å，ラフネスはrms（root mean square）で1～30Å程度が検討対象になることが多い．

X線反射率法は，表面や薄膜の密度を精度よく求めることのできる数少ない技術である．全反射臨界角は，X線の吸収が小さい時，物質の密度の平方根に比例する量になる．全反射臨界角の位置を読み取るだけでも，表面に最も近い層の密度はほぼわかる．さらに反射率データの全体のプロファイルを検討することにより，多層構造のなかの任意の層の密度および密度分布を詳しく解析できる．炭素薄膜は，作成条件等により，アモルファスカーボン膜，ダイヤモンドライクカーボン膜，ポリマリックアモルファスカーボン膜，あるいはナノクラスタ集合体カーボン膜等，さまざまな膜になるが，それぞれ密度が異なり，X線反射率の臨界角から読み取ることによって判別することも可能である[11)]．また，誘電率が低い層間絶縁膜（low-k膜）の多孔質材料の気孔率を求めること

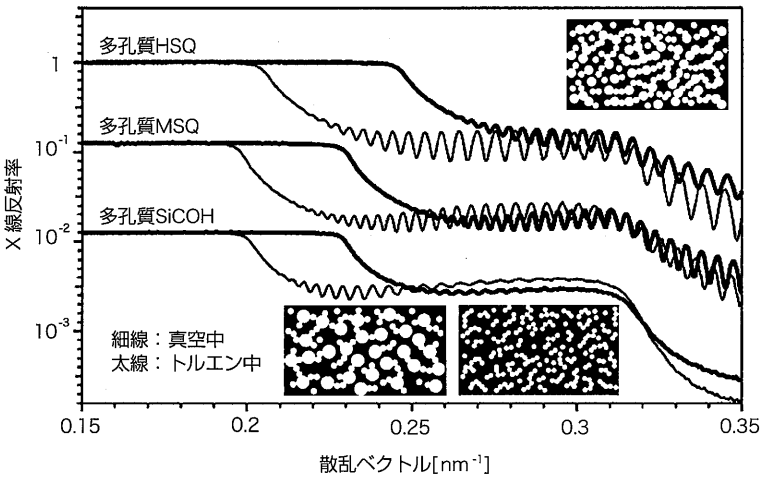


図2.7.33　low-k薄膜材料の気孔率のX線反射率法による決定．HSQ(hydrogensilsesquioxane)，MSQ（methylsilsesquioxane）およびSiCOHの多孔質膜について，真空中でX線反射率を測定した後，トルエンを吸収させて再測定すると，非常に大きな臨界角のシフトが観測される．これは薄膜の密度が変化したためであり，この関係を利用して気孔率を求めることができる．（文献12）のFig.14を許可を得て転載）

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 333

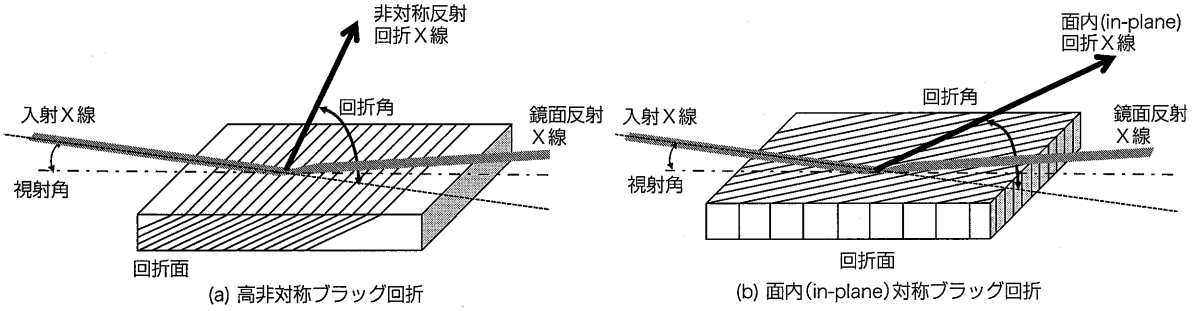


図 2.7.34　表面回折の実験配置．物質の表面に入射したX線は鏡面反射波と屈折波を生じ，また回折を生じる

にも応用できる[12]．

図 2.7.33 は，真空中の測定データと，測定後にトルエンを吸収させ飽和させた後に，再び測定を行ったデータを対比させたものである．トルエンの吸収により，臨界角が大幅に高角度側に動いているのは，空孔にトルエンの分子が入ることにより，薄膜の密度が大きくなったためである．臨界角よりも高角側に見られる干渉縞の周期も多少短くなっており，トルエンの吸収により膜が膨潤することに対応する．こうした変化量を解析することにより，気孔率が求められる．このほか，さまざまなタイプの薄膜・多層膜の各層の厚さの高精度の評価，わずかな厚さの変化の高感度検出に広く用いられている．

(2) 表面回折[2),13),14)]

X線反射率の測定に加え，同様の全反射臨界角近傍の浅い視射角のもとで回折X線を測定すると，単結晶表面やエピタキシャル薄膜，および多結晶体薄膜・多層膜の構造解析を行うことができる．図 2.7.34 に示すように，高非対称ブラッグ回折(a)と面内(in-plane)対称ブラッグ回折(b)の二つの異なる実験配置が考えられる．前者では Seemann-Bohlin 配置と同じように固定角度で入射させる．

この角度を微小にすることによりX線の結晶への侵入深さを抑制し，表面にほぼ垂直な方向の回折スポットを収集する．測定には市販の2軸ゴニオメータを用いることができ，一つの軸は試料の保持に用い，視射角を調整，固定し，もう一つの軸に検出器を搭載し，走査して回折パターンを測定する．

一次元または二次元の位置敏感型の検出器を用いる方法も測定時間短縮の観点で有望である．後者の in-plane 回折は，面内の対称反射（回折面は試料表面に垂直）を測定するもので，検出器もまた試料表面とほぼ平行な浅い角度位置に置き，試料面の法線方向を回転軸として走査する．

他方，結晶表面の二次元格子の逆格子点は，試料表面の法線方向に伸びた棒状の形状を持ち，crystal truncation rod（CTR）と呼ばれる[15]．CTR に沿って散乱X線強度を測定すると，表面近傍の原子の垂直方向の変位についての情報を得ることができる．

(3) 反射小角散乱[1),2),16),17)]

X線反射率法で測定される鏡面反射（視射角と等しい角度の位置に観測される反射）の周囲，すなわち等角でない位置にも微弱な散乱が観測されることがある．これは散漫散乱，もしくは反射小角散乱（GISAXS：grazing incidence small angle X-ray scattering）と呼ばれる．

このような微小角入射配置における散漫散乱は，歴史的には，1963 年の米田による異常反射（Yoneda Wing）の発見[18]に端を発して研究が進められてきたが，実際の表面解析に使われるようになったのは比較的新しい．1988 年の Sinha による DWBA（distorted wave born approximation）理論の導入および等方的なランダムなラフネスを持つ表面についての散乱強度の定式化[19]が大きな影響を与えた．

他方，試料の下流側に長い真空パスとダイレクトビームストッパー，二次元検出器を用いて散乱X線のパターンを撮像する，いわゆる小角散乱の技術を，透過法から微小角入射の反射配置に変更する方法（図 2.7.35）は，Levine ら[20]や Naudon ら[21]により開発された．X線反射率のようにゴニオメータと受光スリット付きの検出器を用い，試料，検出器の角度関係を変えて散乱X線のプロファイルを測定しても物理的には同等であるが，

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／２章☆コントロールＺ×　2014.02.27 08.54.57　Page 334

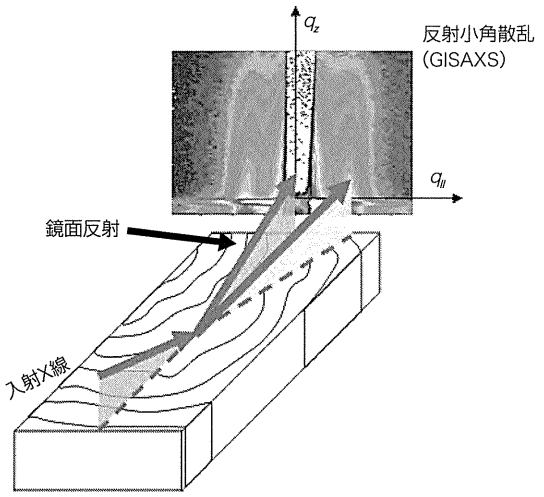


図 2.7.35　反射小角散乱（GISAXS）の概念図．全反射を生じる臨界角に近い微小角でＸ線を入射させ，強い鏡面反射やダイレクトビームをビームストップで減衰させ，弱い散乱Ｘ線のパターンを二次元検出器で記録する．図では例として，垂直方向に周期 80 nm のラメラ構造を持つ PSPB ブロック共重合体薄膜からの GISAXS のパターンが示されている．(D.-M., Smilgies et al.: Synchrotron Radiation News, Vol. 15, No.5, 35-42 (2002) の Fig. 3(b))

通常の透過法の小角散乱に近いデータ解析法を用いる観点からも，また放射光を用いた実験などではリアルタイムの測定が可能になる魅力の観点からも，この二次元検出器を用いる方法が多用されている．今日，単に反射小角散乱あるいは GISAXS と言えば，この配置による測定を指すことが多い．基板上のナノスケール自己組織化の評価に関する応用が広範に行われており，量子ドットのアレイ，ブロック共重合体自己組織化におけるナノ構造，シリカのメゾ相，また金属・無機物質のナノ粒子等の研究が報告されている．

【文 献（2.7.8）】

1) 桜井健次編著：「X 線反射率法入門」，講談社サイエンティフィク（2009）
2) J. Als-Nielsen and D. McMorrow: *"Elements of Modern X-ray Physics"*, John Wiley & Sons (2011)
3) M. Tolan: *"X-ray Scattering from Soft-Matter Thin Films"*, Springer (1999)
4) L. G. Parratt: Phys. Rev. 95, 359-369 (1954)
5) P. Croce and L. Nevot: J. Appl. Cryst. 7, 125-130 (1974); L. Nevot and P. Croce, Rev. Phys. Appl. 15, 761-779 (1980)
6) A. Segmuller: Thin Solid Films, 18, 287-294 (1973); A.I.P. Conf. Proc., 53, 78 (1979)
7) A. Ulyanenkov and S. Sobolewski: J. Phys. D, A 38, 235-238 (2005)
8) J. Tiilikainen, J.-M. Tilli, V. Bosund, M. Mattila, T. Hakkarainen, V.-M. Airaksinen and H. Lipsanen: J. Phys. D, 40, 215-218 (2007)
9) K. Sakurai and A. Iida: The Pacific International Congress on X-ray Analytical Methods (August 15-19, 1991); Jpn. J. Appl. Phys., 31, L 113-115 (1992); Adv. in X-Ray Anal. 35, 813-818 (1992)
10) F. Bridou and B. Pardo: J. Phys. III (France), 4, 1523 (1994); J. X-Ray Sci. Technol. 4, 200-216 (1994); J. Phys. III (France), 6, C 4 367-383 (1996); F. Bridou, J. Gautier, F. Delmotte, M.-F. Ravet, O. Durand and M. Modreanu, Appl. Surf. Sci. 253, 12-16 (2006)
11) A. C. Ferrari, A. Libassi, B. K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. M. Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge and J. Robertson: Phys. Rev. B 62, 11089-11103 (2000)
12) C. L. Soles, H.-J. Lee, E. K. Lin and W. Wu: NIST Special Publication 960-13 (2004)
13) 表　和彦：ぶんせき 33 (2002)；桜井健次，Luc Ortega：ぶんせき 164 (1998)
14) E. Conrad: *"Diffraction Methods"*, in W. N. Unertl (Ed.), *"Physical Structure"*, pp. 279-302, Elsevier Science, Amsterdam (1996)
15) I. K. Robinson: Phys Rev. Lett. 50, 1145 (1983)
16) A. Naudon in H. Brumberger (ed.) *"Modern Aspects of Small-Angle Scattering"*, p. 191, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam (1995)
17) T. H. Metzger, I. Kegel, R. Paniago, A. Lorke, J. Peisl, J. Schulze, I. Eisele, P. Schittenhelm and G. Abstreiter: Thin Solid Films 336, 1-8 (1998)
18) Y. Yoneda: Phys. Rev., 131, 2010-2013 (1963)
19) S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garof and H. B. Stanley: Phys. Rev. B 38, 2297 (1988)
20) J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung and P. Georgopoulos: J. Appl. Cryst. 22, 528 (1989)
21) A. Naudon, T. Slimani and P. Goudeau: J. Appl. Cryst. 24, 501 (1991)

（桜井　健次）

2.7.9　X 線応力測定

安心・安全な社会を構築するためには，消費者が直接手に触れる各種産業製品をはじめとして，工場における生産機械や建築構造物に対して，十分な安全裕度を確保する必要があることはいうまでもない．一般に要素の破壊は，部材に作用する応力（単位断面積あたりの荷重）が，構成材料が有する強度より大きくなった場合に生じる．このとき部材に作用する応力は，外から負荷される荷重による応力と，それとは別に，最初から部材中に存在する残留応力（初期応力）の和で与えられる．例えば，部材要素を製作する際に塑性変形を

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 335

伴う加工を行ったり，複数の部材をボルト締結や溶接によって組み上げる際には，残留応力の導入は避けられない．

近年の数値解析手法の発達によって，外荷重による応力は高精度に解析することが可能となってきたが，境界条件が一意に決定できない場合などは，実測に頼らざるを得ない．さらに残留応力については，加工条件によって値が大きく異なることが多いため，実測が要求される．

現在，最も多用される応力評価法の一つに，歪みゲージ法がある．これは，部材表面に添付したゲージの伸び縮みによる抵抗変化を測定することから，表面に作用する歪みを測定し，それをもとに応力に変換する方法である．しかしながら，本方法を用いて残留応力を評価する場合，外荷重がまったく作用していない場合を基準にして歪みを算出する必要があるため，歪みゲージ周りの拘束を解放するために破壊しなければならなくなる場合が多い．これに対してX線測定法は，部材を破壊することなく，非破壊的に応力が評価できる点で優れている．

X線法では，結晶質材料中の格子面の間隔をゲージ長として，その寸法の変化を測定することから歪みおよび応力を測定する．波長λ[nm]のX線を格子面の間隔d[nm]の結晶質材料に照射すると，次式のBraggの条件を満足する回折角度θの方向に回折する．

$$\lambda=2d\sin\theta \tag{2.7.47}$$

回折面の間隔dが実験的に測定できれば，次式によって歪みが決定できる．

$$\varepsilon=\frac{d-d_0}{d_0} \tag{2.7.48}$$

ここで，d_0は無歪み状態の回折面間隔である．格子面間隔の測定には，特定の波長のX線を用いて，回折角の変化から歪みを測定する角度分散法と，特定の回折角において回折エネルギーの変化から歪みを測定するエネルギー分散法があるが，実験室レベルでの応力測定では，前者の角度分散法が一般的である．実験室X線でよく用いられる光学系を**図2.7.36**に示す．xy面は試料表面で，xは測定したい応力の方向，zは試料表面の法線方向である．また，1点鎖線は対象とする回折面の法線方向で，角度ψ[deg]は回折面法線と試料面法線とのなす角度である．x方向の応力がσ_x[MPa]のとき，回折角2θ[deg]は次式で与えられる[1]．

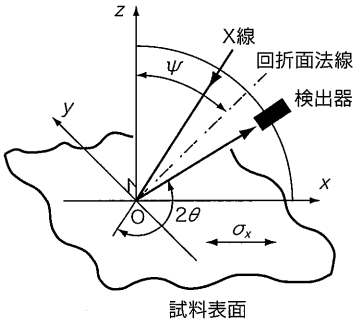


図2.7.36　X線応力測定の光学系

$$2\theta=-\frac{2(1+\nu)}{E}\tan\theta_0\cdot\sigma_x\sin^2\psi+\frac{2\nu}{E}\tan\theta_0\cdot(\sigma_x+\sigma_y)+2\theta_0 \tag{2.7.49}$$

上式がX線応力測定の基礎式である．ここからわかるように，回折角2θは回折格子面の傾斜の程度$\sin^2\psi$に対して直線関係にあり，両者の関係の傾きをMとすると，次式のように表すことができる．

$$M=-\frac{2(1+\nu)}{E}\tan\theta_0\cdot\sigma_x \tag{2.7.50}$$

すなわち，実験的に傾きMが決定されると，それより応力σ_xが求められる．

$$\sigma_x=\frac{M\cdot E}{2(1+\nu)}\cot\theta_0=M\cdot K \tag{2.7.51}$$

ここで，E[MPa]およびνは弾性定数であるが，回折面に依存し，一般に機械的に得られる値とは異なるため，回折弾性定数と呼ばれる．また，Kは応力定数と呼ばれる．以上のように本手法は，応力測定に際して2θと$\sin^2\psi$の関係を用いることから，$\sin^2\psi$法と呼ばれる．

なお，図2.7.36は並傾法と称される光学系である．低回折角の場合や，部材形状が複雑でX線の光路が限定される場合には，ψ角の範囲が狭くなるために，十分な測定精度が確保できなくなる．詳細な説明は省略するが，そのような場合には側傾法と称される光学系も用いられる[2]．

機械構造用部材の応力測定で最も重要とされるのは，鋼の応力測定である．フェライト鋼においては，Cr-Kα線の特性X線で，Fe(211)回折($2\theta_0=156.4°$)が用いられる．高精度応力測定のためには，注目する回折ピークが単独で得られ，かつ，なるべく高回折角のピークが望まれる．実

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 336

表2.7.2　X線侵入深さ

	侵入深さ[mm]		
材　料	Al	Ti	Fe
Cu-Kα	0.074	0.011	0.004
放射光（ 40 keV）	6.5	1.0	0.35
放射光（ 70 keV）	15.4	3.8	1.4
放射光（150 keV）	27	13	6.5

験室X線では，対象材料によって特性X線も種々用いられるが，一般に材料中へのX線の侵入深さは数十μm程度であり，材料のごく表面の情報しか得られない．材料内部の情報を得るためには，電解研磨等によって表面層を逐次研磨しながら測定を繰り返す必要があり，必ずしも非破壊測定法とはいえない．

放射光では，高輝度かつ高エネルギーのX線が利用できるため，材料内部の情報を得ることができる[3]．**表2.7.2**には，種々の材料に対して，各エネルギーに対する材料中への有効侵入深さを示している．例えばFeについてみると，実験室X線のCu-Kα線では4μmであるのに対して，150 keVの放射光では6.5 mmと，1600倍である．この侵入深さの利点を利用すると，材料内部での急峻な応力分布の評価も可能となる．その一つの有力な方法に侵入深さ一定法がある[4]．これは，前述の並傾法と側傾法を混合した方法で，X線の侵入深さを制御しながら応力を測定する方法であり，任意の深さまでの情報を高精度に抽出することができ，ショットピーニング処理した部材の残留応力分布が評価されている[5]．

一方，歪みの評価に，式(2.7.48)を直接利用して応力測定を行う方法も多用されている．図**2.7.37**に，歪みスキャニング法の光学系を示した．入射側および受光側に制限スリットを装着することによって，材料中のX線照射領域（ゲージ体積）を斜線で示すように限定し，試料をx,y,z方向に移動させることによって，任意の位置における歪みを式(2.7.48)で求める．このとき得られる歪みは，散乱ベクトル方向の成分である．三次元空間では，六つの歪み成分が存在するため，異なる6方向についてX線で歪みを測定すれば，それらを決定することができる．ただし，一般には歪みの絶対値が最も大きな3方向を推定できることが多く，その場合には直交する3方向（ε_x,ε_y,ε_z）について測定すれば十分である．

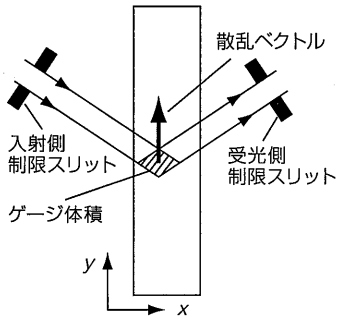


図2.7.37　歪みスキャニング法

このとき，次式の一般化されたフックの法則を用いて応力が決定できる．

$$\sigma_x=\frac{E}{1+\nu}\left\{\varepsilon_x+\frac{1}{1-2\nu}(\varepsilon_x+\varepsilon_y+\varepsilon_z)\right\}$$

$$\sigma_y=\frac{E}{1+\nu}\left\{\varepsilon_y+\frac{1}{1-2\nu}(\varepsilon_x+\varepsilon_y+\varepsilon_z)\right\}$$

$$\sigma_z=\frac{E}{1+\nu}\left\{\varepsilon_z+\frac{1}{1-2\nu}(\varepsilon_x+\varepsilon_y+\varepsilon_z)\right\} \qquad (2.7.52)$$

菖蒲らは，スリット幅を0.2 mm×2 mmとしてショットピーニング材の応力分布を測定した[6]．

実験室X線と放射光を融合させると，三次元的な応力分布が比較的容易に決定できる．例えば，ガスタービンでは，熱効率を向上させるために入口温度の高温化がはかられているが，そのためにはセラミック遮熱コーティング技術の適用が不可欠である．鈴木ら[7]は，実験室X線と放射光での測定結果をもとに，遮熱コーティングの剥離に大きな影響を及ぼす剥離残留応力および熱サイクルによる残留応力変化を測定することに成功している．

上述した測定では，70 keV前後の単色化された高エネルギー放射光が用いられているが，高エネルギーまでの白色の放射光を用いて応力評価も可能である．このとき，歪みは回折エネルギーUの変化から求められる．

$$\varepsilon=\frac{U-U_0}{U} \qquad (2.7.53)$$

柴野らは，60 keVから150 keVの白色放射光を用いて，曲げ負荷下の5 mm板厚の内部応力分布測定に成功している[8]．また，高い透過能を利用すると，環境を制御した隔離容器内での部材変形や化学反応挙動を評価することも可能となる．例えば，固体酸化物型燃料電池では，酸化還元雰囲気での熱サイクルが問題となるが，この際に発生する熱応力が問題となる．田中ら[9]は，熱サイ

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 337

クル下での電解質と燃料極の応力変化を測定し，破壊の原因となる大きな引張応力が発生することを実験的に明らかにしている．

以上のように，機械構造要素の強度を議論する場合，部材に作用する応力を評価することが不可欠である．その一方で，部材中の介在物や亀裂等の欠陥も部材強度を支配する大きな要因となる．放射光の大きな透過能力を利用すると，材料中の欠陥検出も比較的容易であり，CT法の利用も活発である．菖蒲ら[10]および柴野ら[11]は，CT法によって亀裂位置および形状を同定し，その周りの応力もしくは歪み分布を歪みスキャニング法で評価することに成功している．本手法を用いることによって，比較的短時間に，最も重要な部位の応力評価が可能となる．

本項では，高エネルギー放射光を利用した応力評価方法について紹介した．放射光では，このほか，高輝度・高指向性を利用した局所領域の評価も大きな特徴である．照射領域を局所化すると，多結晶体でも個々の結晶粒における回折が分離して得られるため，単結晶的取扱いが必要となってくる．部材の破壊起点近傍では，この観点からの解析が不可欠となる．今後，強度解析には微小領域評価がますます重要になるものと予想され，高エネルギー放射光での微小領域評価に期待が寄せられる．

【文 献（2.7.9）】

1）日本材料学会：X線応力測定法標準―鉄鋼編―，JSMS-SD-5-02（2002）
2）田中啓介，鈴木賢治，秋庭義明：残留応力のX線評価－基礎と応用－，養賢堂（2006）
3）秋庭義明，鈴木賢治：日本機械学会論文集(A編)，74，739，pp 302-307（2008）
4）秋庭義明，田中啓介，鈴木賢治，柳瀬悦也，西尾光司，楠見之博，尾角英毅，新井和夫：材料，52，7，pp 764-769（2003）
5）秋庭義明，小島由梨，木村英彦，丸小慶介：材料，57，7，pp 660-666（2008）
6）菖蒲敬久，水木純一郎，鈴木賢治，鈴木裕士，秋庭義明，田中啓介：材料，55，7，pp 647-653（2006）
7）鈴木賢治，田中啓介，秋庭義明，川村昌志，西尾光司，尾角英毅：材料，52，7，pp 756-763（2003）
8）柴野純一，菖蒲敬久，鈴木賢治，平田智之，金子　洋，小林道明：材料，56，10，pp 985-992（2007）
9）Tanaka, K., Akiniwa, Y., Kimura, H., Doi, Y., Ukai, K., Yokoyama, M., and Mizutani, Y.: Proceedings of the 41st Symposium on X-ray Studies on Mechanical Behavior of Materials, pp 52-57（2006）
10）菖蒲敬久，田中啓介，橋本　篤，成田純一：材料，58，7，pp 588-595（2009）
11）柴野純一，桐山幸治，梶原堅太郎，菖蒲敬久，鈴木賢治，新居恭征，三浦節男，小林道明：材料58，7，pp 596-602（2009）

（秋庭　義明）

2.8 その他の分析法

2.8.1 中性子を利用した分析法

(1) 中性子の特徴

中性子は，原子核を構成する素粒子の一つであり，電子と比較するとその質量（$=1.67\times10^{-27}$kg）は約1800倍で，その電荷はゼロである[1]．したがって，観測対象とする原子との相互作用は，主として原子核との相互作用となる（ただし，中性子は磁気モーメントを有するため，強磁性体では磁気を担う電子との磁気的相互作用による磁気散乱も生じる）．このため，同じく散乱・回折実験で使用される電子や電磁波（X線）と比較すると，以下の大きく異なる特徴を有する．

① 他の量子ビームと比較して相互作用が小さく，ほとんどの金属材料に対して高い透過力を有する．一方で，軽元素に対する相互作用が金属と大差ないため，高分子など軽元素を主体とする材料に対しても透過力は金属と同程度であり，水素やホウ素などに対してはむしろ小さくなる（なかでもホウ素は中性子の良い吸収体である）．

② 各原子の散乱長（X線では，原子散乱因子fと古典的電子半径r_0との積，r_0f）はX線では電子の個数に依存し，図2.8.1の直線で示したように，散乱角度ゼロ付近で原子番号Zに比例する．一方，棒グラフで示した中性子の散乱長は原子核構造に依存した値となり，Zに対してランダムな値となる．このように，中性子の散乱長が水素や炭素などの軽元素でも，鉄等の重い元素と同じオーダーの値となるため，軽元素の物質中での位置情報（粉末回折による結晶構造内での存在位置や小角散乱による微細組織中の存在位置）が得られる．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ× 2014.02.27 08.54.57 Page 338

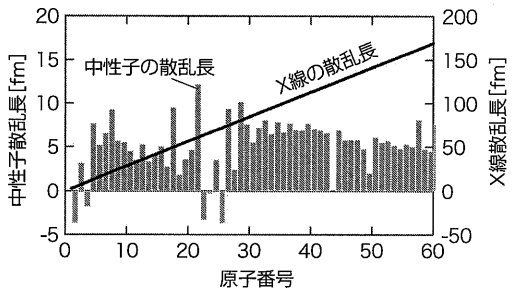


図2.8.1　X線および中性子の散乱長の原子番号依存性――右軸と左軸で1桁異なっており，これはX線に比べると中性子の物質との相互作用が小さいことを意味している．負の散乱長は散乱波の位相が反転することに対応している．

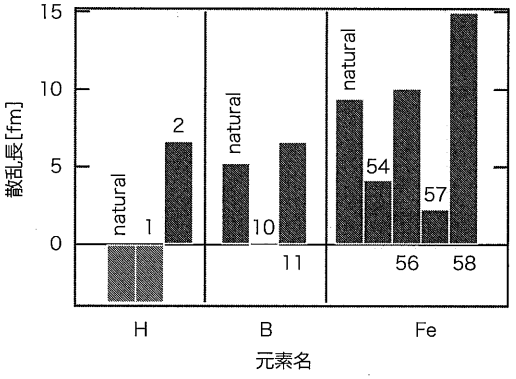


図2.8.2　水素H，ホウ素Bおよび鉄Feの中性子散乱長の核種依存性――naturalは天然の存在比で平均化した値，各元素の枠内の数字は質量数を表す．

③ 核種の識別が可能である．(図2.8.2)

④ スピンを持つため，磁気構造の情報が得られる．

上述の特徴は，観測対象によっては極めて有利に働く場合と，むしろ不利に働く場合がある．象徴的な例として試料量がある．中性子測定用には，おおむねセンチメートルオーダーの試料サイズを要する．このことは例えば大量の試料を製作することが難しい場合にはマイナス面となる．一方，構造材料等，バルク形状で使用される材料においては，統計代表性に優れた(試料の特徴を反映し，平均値精度が高い）構造・組織情報が得られ，諸特性と良い相関を示すプラス面となる．また，特徴④を利用することで，磁区構造や磁場を観測できるが，この特徴を利用すれば，小角散乱法では強磁性相中にわずかに存在する非磁性相の検出感度を著しく向上できる．一方で，磁気組織と微細組織がゼロ磁場中では必ずしも一致せず，磁場印加もしくは偏極中性子の利用が必要になる等，測定系が複雑となる．このことはその場実験や自動測定の際に不利となる．

以上の例に見られるように，散乱・回折プローブにはそれぞれ良し悪しがあり，中性子の利用に際しては，電子線やX線との併用が有効である．

中性子は，図2.8.3に示した通り，材料研究に使用される波長域（0.01～1 nm程度）では，X線や電子線と比較してエネルギーが低く，観測対象のフォノンのエネルギーと近い．これを利用して，非弾性測定によりフォノンの励起状態を観測できる．

中性子は，その波長（＝エネルギー）域により，速中性子（fast neutron），熱外中性子（epithermal），熱中性子(thermal neutron)，冷中性子(cold neutron)，超冷中性子（ultra cold neutron）等に分類される．これらのうち物質・材料研究のプローブとして使われる熱外から冷中性子までの波長域を図2.8.3下部に示した．これら三つの波長域の中性子とその利用手法との関係を**表2.8.1**に示す．ここに示した各手法については，以下(2)項(b)および(3)項にて概説する．

各利用法の概説に先立ち，(2)項(a)には物質・材料研究に使用する二つの異なる中性子源について概説する．国内の大規模な中性子源としては，

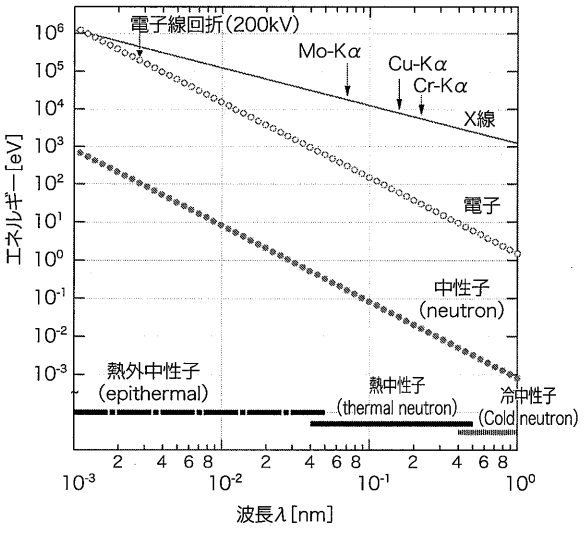


図2.8.3　X線・電子・中性子の波長とエネルギーの関係――図中下部には熱外中性子，熱中性子，冷中性子の波長範囲をそれぞれ示した．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 339

表2.8.1　各中性子と測定技術，用途および適する中性子源（測定技術中のアルファベットは本文中の項目を示す．）

	測定技術	用途	適する中性子源
熱外中性子	共鳴吸収測定(3)-(b)	核種の特定	パルス中性子源
		温度の測定	パルス中性子源
	イメージング(3)-(c)	大型構造物の健全性評価	可般型小型中性子源
熱中性子	粉末回折(2)-(b)	相同定，結晶構造の精密解析	原子炉中性子源，パルス中性子どちらも可能
	ピーク位置およびプロファイル形状解析(2)-(c)	歪み解析，結晶子サイズの解析	原子炉中性子源，パルス中性子どちらも可能．特殊環境下ではパルス中性子が有利．プロファイル形状精密解析では原子炉がやや有利か．
	放射化分析・即発γ線分析(3)-(a)	高感度・多元素・同時定量分析	主として原子炉中性子源，単寿命核種に対してはパルスも有効．熱外中性子も利用される

	測定技術	用途	適する中性子源
熱中性子	イメージング(3)-(c)	吸収イメージング（金属部材中の水や油の可視化等）	主として原子炉中性子源
		ブラッグエッジイメージング（結晶構造情報のマッピング）	パルス中性子源．熱中性子から冷中性子にかけての測定
	非弾性散乱(2)-(f)	フォノンの測定	広いq-ω空間に対してはパルス中性子源，特定領域の精密解析には原子炉中性子源．
	全散乱(2)-(f)	ランダム構造の解析	パルス中性子源
冷中性子	小角散乱(2)-(d)	nm以上の構造情報の取得	より大きな構造（極小角領域の観測）には原子炉中性子源．1 nm前後の微細構造はパルスがやや有利．
	反射率測定(2)-(e)	表面・界面の測定	どちらも可能．

研究用原子炉を用いた連続中性子源である研究用原子炉JRR-3と，加速器を利用して中性子を発生するパルス中性子である大強度陽子加速器施設J-PARCがあり，ともに茨城県東海村に設置されている．測定を行うための装置群やデータの取出しシステムは，両者では大きく異なるが，材料研究に使う基礎原理や知見は同じである．以下に，粉末回折法を例に，データ解析上の両者の相違点と共通点について述べる．

(2)　散乱・回折技術

(a) 角度分散型と飛行時間型

中性子は波としての性質を有している．これは物質波あるいはド・ブロイ波と呼ばれ，その波長λ[Å]は，速度v[m/s]，質量Mの中性子に対し，次式で決定される．

$$\lambda = \frac{h}{Mv} = \frac{25.16}{\sqrt{T}} \qquad (2.8.1)$$

ここで，hはプランク定数，Tは中性子の温度である．

波の性質を有するため，X線や電子線と同様，原子構造や組織情報を与える散乱・回折が生じる．回折条件はBraggの式（$2d\sin\theta = n\lambda$（nは整数，2θ：散乱角，d：面間隔））で与えられる．このBraggの式と式(2.8.1)を使い，連続中性子とパルス中性子を利用した測定の違いを以下に説明する．

X線や電子回折では，通常は波長λを固定し，「角度θを走査してピーク位置を探索」することで，面間隔dなどを求める．角度分散法と呼ばれるこの方法は，中性子でも広く用いられる．研究用原子炉JRR-3に設置された回折装置は，シリコンやパイロリティックグラファイト等の結晶モノクロメータや速度弁別器により選択した一定波長の中性子を使った角度分散型の装置である．

一方，J-PARC等のパルス中性子源では，中性子は一定の時間間隔をおいて発生する．中性子の速度は中性子発生源から検出器までの距離と到達時間から計算でき，その中性子の波長は式(2.8.1)で与えられる．中性子発生時間が分かれば，角度θに固定された検出器に一定時間後に到達した中性子数を調べることで，各波長の角度θにおける中性子強度が得られる．つまり，Braggの式を満たす条件を「θを固定してλをスキャンする」ことで探索していることになる．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 340

飛行時間（TOF：time of flight）型の測定と呼ばれるこの方法は，高エネルギー加速器研究機構（KEK）に設置された中性子散乱施設を中心に，日本でいち早く実用化された．角度分散型が発生したすべての中性子のうちの一部を使うのに対し，TOF型でほぼすべての中性子が利用可能である．J-PARCでは，大強度特性とTOF法の特徴とを組み合わせることで，中性子研究ではこれまで困難とされていた短時間測定が可能となり，非破壊での構造・組織の時間発展測定が実現している．同様に，大強度中性子源とTOF法との組合せは，小型試料でも十分な統計精度が得られ，数mm^3の試料の回折実験が実現されている．

角度分散型とTOF型では，測定法の違いから，その強度プロファイルは「強度-散乱角度」，「強度-飛行時間（中性子波長）」というように，異なる横軸に対して得られることになる．角度分散型，TOF型それぞれにデータ解析を行う場合にはそのままでもよいが，両者を併用した場合や電子回折やX線回折とあわせて議論する場合には，同一軸で比較する方が便利である．その場合には，$1/d=2\sin\theta/\lambda$ または $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ を横軸として使用するとよい．前者を利用すると，回折プロファイルにおける面間隔 d と散乱強度との関係が明確であり，結晶性の材料で便利である．一方で，結晶構造を持たない非晶質材料では，周期性を示す d を避け，運動量変化量 q を用いることが多い．

次に，縦軸である強度について，それぞれの特徴を以下に述べる．角度分散法では，単一波長の中性子を使い続けるため，原子炉の出力変動に伴う入射中性子強度の変動を計測・規格化するだけで，試料間の強度比較も簡単に行うことができる．一方，種々の波長の中性子を利用するTOF測定の場合には，各波長に対する中性子強度分布測定をあらかじめ求めておく必要がある．これに加え，後述する小角散乱法を利用する場合は，波長ごとに透過率が異なる点も注意が必要である．なお，両者の中性子源の中性子発生方法，ビーム取出し，計測方法（特にTOF型の測定原理）の詳細については，本書1.1.4(1)で解説されている．

(b) 粉末回折法

相同定や結晶構造の精密解析を行う粉末回折法は，散乱・回折実験の中でも最も普及している技術である．中性子粉末回折では，図2.8.1に示した「軽元素の見えやすさ」を活用し，酸素や水素，リチウム等の原子位置の特定に活用されている．前項目で述べたように，TOF型の装置では，ある $1/d$（または q）領域をスキャンせずに一度で測定できるため，特殊環境下や材料試料中を模擬した環境下でのその場測定が可能である．また，TOFの中性子の高効率有効利用とJ-PARCの大強度性の二つの特徴により大量の試料の入手が困難な試料についても，少量での中性子測定が可能となってきた．これらの特徴を使い，J-PARC粉末構造解析装置iMATERIA[2]や高分解能粉末回折装置SuperHRPD[3]を活用して電池材料における充放電現象に伴う結晶構造変化が報告されている[4]．なお，粉末回折法については，本書2.7.7項および多くの解説[5]が参照できる．

(c) ピークシフト測定（均一歪み測定）およびピークプロファイル形状解析（不均一歪み測定）

これらは広い意味で粉末回折手法の一つと言える．応力測定については2.7.9項において詳述されているため，ここでは中性子の特徴を再掲するにとどめる．すなわち，X線と比較すると金属材料に対する透過力が高い中性子は，材料深部の応力評価に適し，7 cm厚の鋼板の測定実績が報告[6]されている．TOF型中性子測定では，引張試験用試料の応力印加方向とその垂直方向の歪みの同時測定も可能[7]である．さらに，非破壊でその場観察が可能なことから，応力下で複相材料中の各相への応力分配が測定されている[8]．

ピーク位置のシフトは弾性的な均一歪み（同一方向に向いた同一量の歪み）に相当するのに対し，塑性域では不均一歪み（結晶内で種々の方向に向いた歪み）により，回折ピーク幅に広がりが生じる．不均一歪みは転位に起因するため，このピーク幅の広がりから転位密度を求める方法が知られている[9]．一方，ピーク幅には結晶子サイズの情報も含まれてくる．不均一歪みによる広がりと結晶子サイズによる広がりでは，角度依存性が異なり，両者の分離には，この角度依存性の差が利用されている（Hallの方法）[10]．ただし，ピーク幅が極端に広く，不均一歪みが著しく大きく，粒径も微細という場合（例えば強加工による結晶粒微細化のような場合），それぞれの寄与への分離精度は低くなる．この場合，直接観察あるいは以下に述べる小角散乱法の併用などにより，粒径をある程度既知として固定できるような工夫が必要である．

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 341

(d) 小角散乱

粉末回折法では，数オングストローム以下の構造を測定対象としているのに対し，1 nm 以上の大きな構造を測定対象とするのが小角散乱法である．小角散乱法には，図 2.8.4 のように，試料表面に斜めにビームを入射させる斜入射小角散乱（ビームは試料を透過しない）と，試料表面に垂直にビームを入射させ，透過位置で測定を行う透過法の 2 種類がある．前者が試料表面近傍での組織情報（ヘテロ構造のサイズや形状の情報）を取得するために使用されるのに対し，後者はバルク試料全体の平均組織（サイズ，形状に加え，量の定量化も可能）の観測に用いられる．特に複相構造における第 2 相体積分率の決定などの定量化には，ビームが照射される試料体積を容易かつ正確に把握できる透過法が適している．以下，透過法の小角散乱について記述する．

透過法では，測定に使用するビームの材料への透過力が十分に大きい必要があり，特に金属材料では X 線に比べて透過率が高い中性子が有利である．薄膜試料の場合，試料厚が不十分な場合には，複数枚の試料を重ねて測定しても大きな問題は生じない．

2 相からなる材料の小角散乱における組織の見えやすさは，両者の散乱長密度（＝原子密度×組成×散乱長）の差に対応する．前述の通り，中性子は核種の識別が可能であるため，高分子等のソフトマター研究では溶媒を重水に置換することで，特定組織の「見えやすさを制御」し，特定組織の組成情報を抽出するコントラストバリエーション法が利用できることが，中性子小角散乱法の大きな特徴である[11]．金属材料では，この方法を適用することは難しいが，各相の散乱長を調整する方法として，X 線異常散乱の利用[12]，X 線と中性子の併用[13),14)]，中性子磁気散乱と核散乱の併用[15)]などが適用可能である．いずれの手法においても，コントラストを変化させることで，各相の組成情報が取得できる．

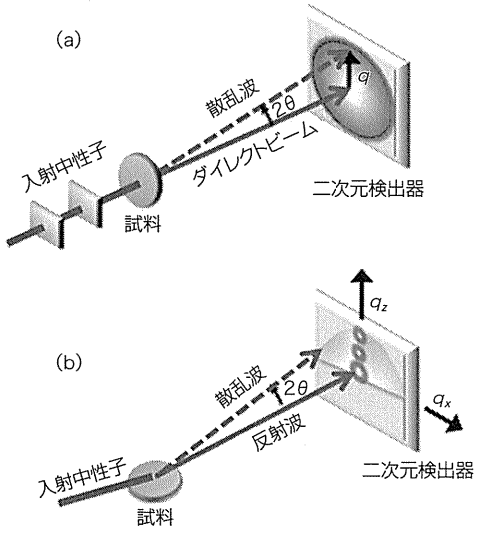


図 2.8.4　小角散乱に用いられる二つの試料配置

(e) 反射率法

X 線では，すでに幅広く利用されており，薄膜分野では中性子も利用が広がりつつある分野である[16),17)]．測定および解析法は 2.7.8 項に詳述されている．中性子の特徴は冒頭に記述した通り，磁気散乱を生じることと，軽元素に対する高い散乱能である．スピントロニクス分野では磁性多層膜の各層間の磁気秩序の決定[18)]に前者の特徴が利用されている．また，軽元素を多く含む潤滑剤やダイヤモンドライクカーボン層の金属表面における厚さや不均質性の検討には後者の特徴が活かされている[19)]．

(f) その他の散乱・回折技術

材料に対する多様な要求に対し，非晶質材料の占める重要性は，酸化物ガラスからアモルファス半導体，そして金属ガラスに至るまでますます高まっている．このような非晶質系材料の構造解析には，できるだけ広い q 領域の散乱強度を測定し，フーリエ変換を利用して 2 体分布関数を求めたり，リバースモンテカルロ法で実空間構造を検討する方法が行われている[20)]．中性子は原子サイズと比較して，はるかに小さい原子核と相互作用し，ほぼ点による散乱であるため，X 線のように散乱長（X 線の場合，原子形状因子に比例）が q に依存せず定数となる．このため，大きな q まで精度よく測定ができる．これは，ランダム系の構造解析に適しており，この目的に特化した全散乱装置が J-PARC に設置されている[20)]．

上記に解説した手法は，いずれも弾性散乱である．これに対し，散乱前後で中性子のエネルギーが変化する非弾性散乱では，物質内部に励起される各種の振動モードを測定できる．中性子科学全体としては大きなウェートを占める非弾性散乱研究であるが，主として単結晶での測定が主となるため，材料分野では，金属材料のマルテンサイト変態におけるフォノンの研究[21)]など一部を除き，あまり利用が進んでこなかった．J-PARC には，

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 342

新しい非弾性散乱測定装置が複数台設置され，広いq-E（エネルギー）空間を一度に測定できるようになる[22]．このような測定環境の充実に加えて，電子論に基づく材料設計の重要性が増し，フォノン測定との比較も行われるようになってきた[23]．今後，材料分野の利用も進むことが期待される．

(3)　化学分析・イメージング技術

(a) 中性子放射化分析・即発γ線分析

中性子を物質に照射すると，安定な核種と中性子との核反応により放射性核種に変換することがある．この核種変換の際に放出するγ線を分析し，化学種を特定する手法が即発γ線分析[24]である（図2.8.5(a)）．これに対し，中性子照射後に試料を別サイトに移動し，放射化した核種が，ある一定時間後に安定な核種に壊変する際に放出するγ線エネルギーを調べ，核種を特定する手法が放射化分析である[25]．両手法とも，各元素の存在量は対応するエネルギーのγ線ピーク面積から求められる．分析感度は各核種の放射化断面積（放射性核種を生成する能力）に依存し，放射化断面積が大きなものほど高感度で検出できる．例えばホウ素は，即発γ線分析で高感度の分析が行え，カドミウムは放射化分析，即発γ線ともに高感度で分析可能な元素である．

(b) 中性子共鳴吸収分光法

図2.8.5に示した通り，前項の即発γ線分析および放射化分析では発生するγ線のエネルギーを調べるのに対し，中性子共鳴吸収分光ではあるエネルギー範囲（熱外中性子領域）の中性子の飛行時間（すなわちエネルギー）を計測し，入射中性子のエネルギーに対する発生γ線量をプロットする方法である．発生γ線量の代わりに中性子の透過率を直接観察することでも観測可能である．

どちらの場合でも，入射中性子エネルギーが既知であることが必要であるため，TOF型であるパルス中性子利用が必要となる．これは日本で開発された新しい分析手法であり，核種の特定にとどまらず，内部の温度を非接触で測定可能（標的核の熱振動によるドップラー効果が共鳴吸収断面積に与える影響を解析し，デバイモデルにより熱振動の激しさを表す実効温度として求める）である[26]．共鳴吸収エネルギー付近では，吸収断面積が散乱断面積に比べ10^3～10^4倍となるため，小型加速器中性子源でも測定可能であり，今後，材料研究への応用展開が期待されている．

(c) イメージング技術

種々のイメージング技術の中でももっとも広く知られている手法が吸収係数の差を使った吸収イメージング技術である．例えば，水素の吸収係数が大きいため，水素原子を多く含むプラスチックや水，油が金属部分よりも暗い像として観察される．この特徴を利用することで，例えばアルミニウム合金製のエンジン内の潤滑油や鉄鋼配管を通る水を可視化できる[27]．

この既存の技術に加え，広い波長域にわたるパルス中性子を利用した新技術として，ブラッグエッジイメージング法がある．結晶性の物質では，$\lambda/2d>1$でBragg条件を満たせなくなるため，回折が生じなくなり，図2.8.6に示したように，透

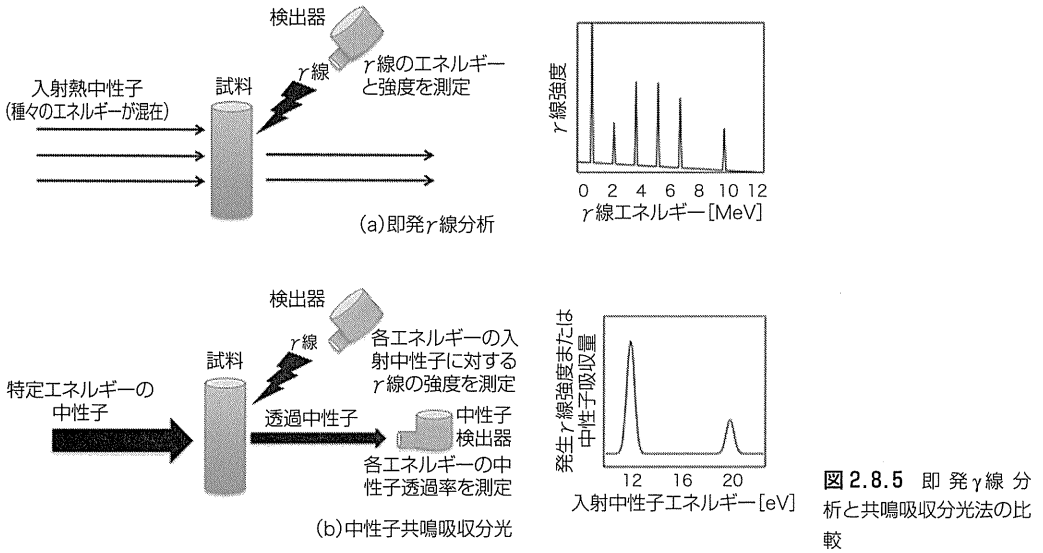


図2.8.5　即発γ線分析と共鳴吸収分光法の比較

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 343

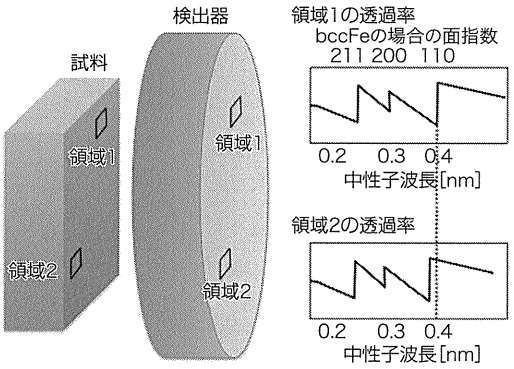


図 2.8.6　ブラッグエッジイメージングの概念図――二次元検出器により各面積要素の透過中性子の透過率（もしくは吸収断面積）の波長依存性を求める．結晶子サイズや配向状況，歪み等の情報が各面積要素内の平均値として得られる．図中の数値は bccFe を想定したものであり，上図の場合には領域 2 の格子定数が領域 1 より小さくなっていることを想定している．このような情報から歪み等の二次元マッピングを得ることができる．

過率が急激に変化するブラックエッジが出現する[28]．ブラッグエッジの位置は結晶構造や均一歪みに依存し，形状は不均一歪みや結晶子サイズに依存するため，ミクロンスケールの結晶子サイズ，歪み量について，ある面積内（現状では 1 mm ×1 mm 程度）の平均情報を，一度の測定で大空間（数十 cm 程度）のマッピングが可能である．現在，この手法を含むイメージング専用のビームラインが J-PARC に建設中であり，今後の材料研究への応用が大いに期待される[29]．

【文 献（2.8.1）】

1）小川研究室成果刊行会編：回折結晶学と材料科学，アグネ技術センター（1993）
2）石垣　徹：まてりあ 48，p.351（2009）
3）神山　崇，鳥居周輝：まてりあ 48，p.353（2009）
4）Y. Idemoto, N. Kitamura, K. Ueki, S. C. Vogel, Y. Uchimoto : J. The Electrochemical Soc 159, A 673（2012）
5）粉末解説全般については，例えば早稲田，松原：X 線構造解析（内田老鶴圃，東京（1998），中性子回折については，野田幸雄：RADIOISOTOPES, 59, 59（2010），大山研司：RADIOISOTOPES, 59, 179（2010），結晶構造の精密解析については，泉　富士夫：RADIOISOTOPES, 59, 191（2010）
6）W. Woo, V. Em, B. S. Seong, P. Mikula, G. B. An : J. Mater. Sci 47, 5617（2012）
7）秋庭義明：非破壊検査，60，72（2011）
8）友田　陽，鈴木徹也：ふぇらむ 12，71（2007）
9）龍福進，鈴木徹也，鈴木裕士，友田　陽：鉄と鋼 94，p.121（2008）
10）早稲田嘉夫，松原英一郎：X 線構造解析，内田老鶴圃，119（1998）
11）柴山充弘：RADIOISOTOPES 59, 395（2010）
12）奥田浩司：日本結晶学会誌 41, 327（1999）
13）M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.-W. Kim, T. Kaito, M. Inoue, H. Kitazawa : Acta Materialia 57, 5571（2009）
14）大沼正人：非破壊検査，60, 86（2011）
15）H. Leitner, P. Staron, H. Clemens, S. Marsoner, P. Warbichler : Mater. Sci. Eng. A 398, 323（2005）
16）桜井健次：本書 2.7.8 項
17）桜井健次編：X 線反射率入門，講談社サイエンティフィック（2009）
18）淡路直樹：RADIOISOTOPES 59, 441（2010）
19）T. Hirayama, T. Uno, T. Matsuoka, K. Inoue, T. Ebisawa, S. Tasaki, M. Hino, N. Torikai : J. J. Soc. Trib. 52, 896（2007）
20）大友季哉：まてりあ 48，349（2009）
21）A. Nagasawa, M. Yamada, Y. Morii : J. Phys. Soc. Jan, 65, 778（1996）
22）伊藤晋一，横尾徹也：まてりあ 48，363（2009）
23）M. S. Lucas, J. A. Muñoz, L. Mauger, Chen W. Li, A. O. Sheets, Z. Turgut, J. Horwath, D. L. Abernathy, M. B. Stone, O. Delaire, Yuming Xiao, B. Fultz : J. Appl. Phys., 108, art# 023519（2010）
24）松江英明：非破壊検査，60，98（2011）
25）平井昭司，岡田往子：ふぇらむ 12，282（2007）
26）加美山隆：非破壊検査 57，273（2008）
27）持木幸一：RADIOISOTOPES，57，77（2008）
28）H. Sato, T. Kamiyama, Y. Kiyanagi : Mater. Trans. 52, 1294（2011）
29）鬼柳善明：まてりあ 48，366（2009）

（大沼　正人）

2.8.2　陽電子を利用した分析法

(1)　陽電子とは

電子の反粒子である陽電子（e^+）は，スピン量子数や質量は電子と同じであるが，正の電荷をもつ．Dirac によりその存在が予言され[1]，Anderson により発見された[2]．陽電子は，真空中では安定であるが，凝集系では電子と対消滅し，その際に 511 keV の消滅 γ 線を 2 本反平行方向に放出する．その消滅 γ 線を測定する分析法を陽電子消滅法（PAS：positron annihilation spectroscopy）と呼ぶ[3)~5)]．ここではまず，陽電子の消滅現象を利用した空孔型欠陥検出の原理・測定法について述べ，次に，特異な陽電子ビーム化・マイクロビーム化技術を紹介し，それによる消滅現象を利用した分析法と回折・散乱現象を利用した分析法を述べる．

(2)　空孔型欠陥測定法

固体に入射された陽電子は，数 ps 以内で熱化した後，電子と対消滅する．電子と陽電子の質量

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 344

分のエネルギーと運動量を保存するように，ほとんどの場合，消滅時に511 keVのγ線を反平行方向に2本放出する．消滅までの時間を陽電子寿命と呼ぶ．陽電子寿命は，消滅サイトの電子密度に依存し，Feのような金属であれば約100 psが，Siのような半導体においては約220 psがバルク（格子間）の平均寿命となる．この陽電子寿命から，空孔型欠陥の分析をする方法を陽電子寿命測定法と呼ぶ．陽電子は，正電荷を持つ原子核からの反発を受けるが，空孔型欠陥が存在するとポテンシャルの井戸となり，選択的に捕獲される．そのように消滅までの間に，空孔型欠陥を自ら探し出して捕獲されるため，ppmレベルの感度での空孔型欠陥検出が可能となる．検出濃度範囲は，原子数比で10^{-7}から10^{-3}と見積もられている．空孔型欠陥に捕獲された陽電子は，希薄な電子密度のため，バルクでの消滅と比較して寿命が長くなる．陽電子寿命は第1原理計算により求めることができ，鉄マトリックスでの陽電子寿命の空孔サイズ依存性の例を図2.8.7に示す[6]．空孔サイズが大きくなるにつれて寿命は増加し，数十空孔サイズの空孔クラスタでは400 ps程度となり飽和する．

陽電子の発生には，^{22}Naといったβ^+壊変する放射性同位元素を用いる．発生源として，^{22}Naを厚さ数μmのカプトン箔などで封入した線源を作製する．ある瞬間に，試料中には陽電子が一つしか存在しないように放射能は数MBqにする．その線源を二つの同一試料で挟み，測定に供する．陽電子のエネルギーは平均で200 keV程度，線源のサイズは数mmであるため，物質の平均情報を与えることになる．線源から発生した陽電子が試料を透過しないように，試料の厚さは高密度物質では0.5 mm程度，高分子など低密度物質では1 mm程度とする．^{22}Naでは，陽電子とほぼ同時に発生する1.27 MeVのγ線（スタート信号）と，消滅したときの511 keVγ線（ストップ信号）をそれぞれ別のγ線検出器で検出する．それにより両者の時間差が寿命となる（図2.8.8）．

100 ps程度の寿命を測定するためには，検出器の出力信号の立上り特性が速いことが必要であり，BaF_2結晶やプラスチックを用いたシンチレーション検出器が使われる．二つの検出器からの出力信号は，それぞれコンスタントフラクション弁別器によりエネルギー弁別され，時間差波高分析器に入力される．その出力された時間差信号を多重波高分析器により数値化する．

それらの事象を10^6カウント以上蓄積して，横軸を時間，縦軸をある時刻に消滅した陽電子の数とする寿命スペクトルを得る．時間分解能は200 ps程度である[7]．寿命成分の解析には，寿命スペクトル$L(t)$を，式(2.8.2)に示した指数関数の和で近似したPOSITRONFITコード[8]を利用する．その際に，線源で消滅した成分は寿命スペクトルから差し引く．バルク状態での消滅，空孔型欠陥への捕獲および消滅過程を反応速度方程式で解くトラッピングモデル[9]をもとに，消滅成分の傾き（消滅速度）の逆数から寿命τを，強度Iから濃

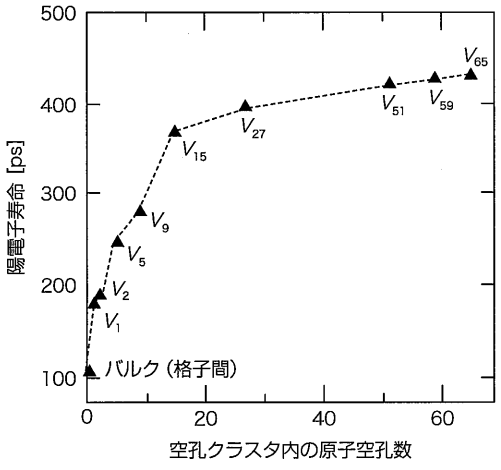


図2.8.7　第1原理計算によって求めた陽電子寿命の空孔クラスタサイズ依存性[6]

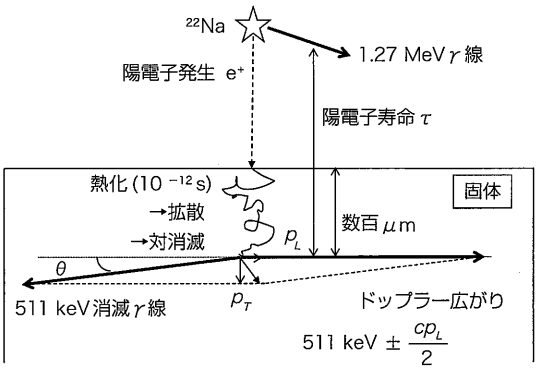


図2.8.8　陽電子寿命測定とドップラー広がり測定の概略図（pは電子の運動量）

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 345

度を求める．

$$L(t)=\sum_i \frac{I_i}{\tau_i}\exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \qquad (2.8.2)$$

最近，広帯域のデジタルオシロスコープに二つの検出器からの信号を直接入力し，データをいったんすべて保存した後，スタート信号とストップ信号の組合せを，ソフトウェアで抽出して寿命スペクトルを構成するディジタル処理方法が開発された[10]．この場合，各γ線エネルギーの弁別の精度などが改善され，時間分解能が約20%向上する．

もう一つの空孔型欠陥検出の指標として，ドップラー広がり法がある．これは，陽電子が消滅すると，消滅γ線の全吸収ピーク形状が変化するため，その度合いを測定する方法である．消滅する際に，陽電子は熱化しているので運動量はほぼゼロとみなせるが，電子は運動量をもつ．そのため，消滅γ線は電子によるドップラー効果を受け，そのエネルギーや放出方向が変化し（図2.8.8），広がりの程度は電子の運動量分布を反映する．空孔型欠陥に捕獲された陽電子は，運動量の小さい自由電子と消滅する割合が高くなるので，消滅γ線ピーク形状は先鋭化する．消滅γ線はGe半導体検出器で測定され，全吸収ピークの全面積に対する中心領域（1.5から2.0 keV領域）の面積比を，Sパラメータと定義する．Sは，欠陥の量の増大あるいは空孔サイズの増大により，高い値となる．

空孔型欠陥は，不純物原子と結合した複合体を形成する場合があるが，消滅γ線の全吸収ピークを詳細に解析すると，その結合した不純物種の情報を抽出することができる．陽電子は元素特有の電子情報を反映する内殻電子とも消滅するため，全吸収ピークのすその部分（高運動量領域）の形状は元素種を反映する．そのためには，消滅γ線が反平行方向に2本同時に放出されたときのみγ線を検出する同時計数測定を行う．この方法を，同時計数ドップラー広がり法（CDB：coincidence doppler broadening）[11]と呼ぶ．それによりS/B比が3桁ほど向上し，全吸収ピーク形状の微細な変化が顕著になる．解析には，欠陥無しの物質の全吸収ピークを基準として，試料の全吸収ピークを規格化した比率曲線を用いる．

その例として，Fe-Cu合金に300℃で高速中性子照射（$8.3\times10^{18}/cm^2$）した試料のCDB比率曲線を図2.8.9に示す[12]．CuはFe中ではほとんど固溶せず熱処理により容易にクラスタ化するため，脆化の主原因とみなされている．CDB比率曲線は，Cu濃度が高くなるにつれ高運動量成分の強度が高くなり，純Cuの形状に近くなる．また，Fe-0.30% Cu合金では300 ps（強度30%）の寿命成分が観測された．それより空孔クラスタ構造は，空孔数が10個程度サイズで，内表面をCuで覆われた構造をとると考察された．この知見より，CuがFe中の空孔形成を安定化し，Cuクラスタ形成の核となる役割を果たしていることが実証された．

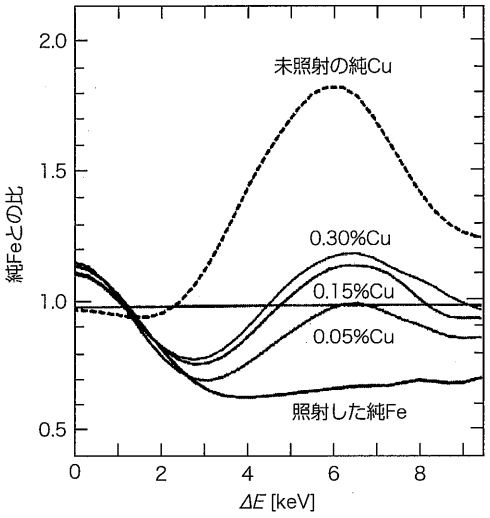


図2.8.9　中性子照射したFe-Cu合金のCDB比率曲線[12]．ΔEは511 keV消滅γ線とのエネルギー差

(3)　陽電子ビーム化

陽電子と電子が異なるのは電荷の正負のみであるから，電子同様にビーム化・マイクロビーム化は可能である．しかしながら陽電子発生源の輝度が非常に低いため，高効率での単色化と輸送が必要となる．図2.8.10に，固体表面での陽電子のポテンシャルを示す[13]．全ポテンシャル曲線は，バルクの陽電子化学ポテンシャルμ_+と表面双極子障壁D，そして鏡像ポテンシャルによって決まる．μ_+は零点ポテンシャルV_0と相関ポテンシャルV_{corr}との和となる．陽電子にとって，V_0は規則的に配列した原子核からの反発により高くなるが，電子による安定化も同時に起こり，V_{corr}だけ低下する．電子の表面からのしみだしによって，Dは電子と逆の効果となり，符号は負となる．したがって，陽電子の仕事関数ϕ_+は式(2.8.3)

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 346

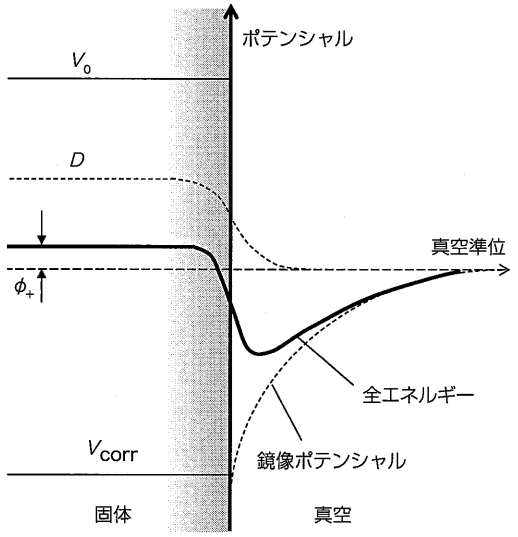


図 2.8.10　陽電子の固体表面のポテンシャル曲線[13]

で表される．

$$\phi_+ = -D - \mu_+ \tag{2.8.3}$$

仕事関数はほとんどゼロか負の値をとり，陽電子は真空中に存在するよりも固体中でエネルギーが高くなり，最表面に陽電子を捕獲するようなポテンシャルの井戸が形成される．例えば，WやNiにおける陽電子の仕事関数は，それぞれ−3.0 eV[14]，−1.0 eV[15]となる．そのため，線源から発生した白色の陽電子をWやNiのような負の仕事関数をもつ物質（減速材と呼ぶ）に入射すると，単色化した陽電子が再放出される．再放出される陽電子のエネルギーは仕事関数の絶対値，エネルギー広がりは熱エネルギー程度（室温で数十meV），放出角度は表面に対して法線方向（半値幅で5°程度）[16]となり，減速材は単色光源となる．再放出の効率（単位時間当たりに線源から放出された陽電子数に対する単色化して発生した陽電子数の比）を高めるには，減速材の欠陥を除去すること，表面を清浄化すること，が必要である．また，線源と減速材の幾何学的な配置も重要である．真空中，2000℃でアニールして欠陥を除去したWメッシュを減速材として用いた場合，10^{-4}から10^{-3}の効率が得られる．したがって，1 GBqの^{22}Naにおいて，ビーム強度は10^5 e^+/s台となる．

減速材から発生した陽電子は数十Vで引き出され，数十Gの静磁場中を90％以上の輸送効率で試料まで輸送される．減速材からは，さまざまな方向に陽電子が放出されるが，進行方向に平行に磁場が印加されているため，その垂直成分は回転成分となり，陽電子はらせん運動して，ビームの発散が抑制される．ビーム径は線源サイズとなるために，一般的には5 mm程度である．減速材を透過した高速の陽電子は，ビームラインを途中で曲げるか，電界磁界直交フィルタを用いて取り除かれる[17),18)]．以上のような静磁場輸送陽電子ビームの多くは，表面層近傍に存在する空孔型欠陥の分析に使われ，世界中で20台以上が稼働している．

陽電子発生部あるいは試料を高圧に浮かせることにより，陽電子のエネルギーを数十kVまで可変できる．陽電子の固体への注入分布はMakhovian分布となり，式(2.8.4)[19]で表される．

$$P(z) = \frac{mz^{m-1}}{z_0^m} \exp\left[-\left(\frac{z}{z_0}\right)^m\right] \tag{2.8.4}$$

mは2であり，z_0はΓ関数を用いて式(2.8.5)で表される．

$$z_0 = \frac{\bar{z}}{\Gamma[(1/m)+1]} \tag{2.8.5}$$

$m=2$のときに$\Gamma(3/2)=\pi^{0.5}/2$となり，$\bar{z}$は式(2.8.6)で表される．

$$\bar{z} = \frac{40}{\rho} E^n \tag{2.8.6}$$

ρは密度，Eは陽電子のエネルギー（keV），$n=1.6$である．Siでは5 keVで230 nm，Feでは5 keVで70 nmとなる．Sの陽電子エネルギー依存性を測定し，陽電子の注入分布および拡散方程式を解くことで，空孔型欠陥の深さ方向分布を求めることができる．そのための解析プログラムとしてVEPFITコード[20]が開発されている．

静磁場輸送途中でビームをバンチャーなどによりパルス化することで，試料への陽電子の入射時刻が特定できるようになり，陽電子寿命測定が可能となる．加速器により発生した高強度陽電子ビームをパルス化した装置[21]や，パルス化の効率を高めることによって，通常の^{22}Naを発生源に用いることを可能とした装置[22]が開発されている．

陽電子ビーム化は，欠陥検出以外の分析応用を可能にした．その例の一つが，電子との対消滅現象を内殻軌道電子の励起に利用した陽電子消滅励起オージェ電子分光法（PAES：positron-induced Auger electron spectroscopy）である．消滅による陽電子励起は電子のようなクーロン的な励起で

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 347

はないため，高エネルギー励起を必要としない．陽電子を低速の数十 eV で固体に入射すると，そのほとんどが最表面のポテンシャルの井戸（図 2.8.10）に捕獲される．捕獲陽電子の一部は最表面原子の内殻電子を消滅させ，その空軌道に外殻軌道電子が緩和し，オージェ電子が発生する．この原理により，陽電子励起では表面第1層のみの化学組成を反映する[23),24)]．入射陽電子のエネルギーが低いことから，2次電子の発生によるバックグラウンドが低減された電子スペクトルが得られる．

陽電子と固体との散乱・回折現象を利用した構造解析法も電子と比較して優位である．低速陽電子線回折（LEPD：low energy positron diffraction）が開発され，InP，GaAs や CdSe などの化合物半導体表面での陽電子回折パターンの測定例がある[25),26)]．構造解析精度の向上が実証されているが，その理由は，

① 格子間での散乱となり，散乱強度の原子番号依存性が小さい
② 陽電子の平均自由行程が電子よりも 40% ほど短く，表面に敏感になる
③ 電子-電子の相関エネルギーを考慮する必要がないため，解析が高精度となる

などがあげられる．

また反射型高速陽電子回折（RHEPD：reflection high energy positron diffraction）[27)]がある．試料表面に高速で斜入射された陽電子は，表面のポテンシャル障壁によりバルクに侵入することができず，結晶最表面で全反射が起こる．したがって，電子では見られない0次や1次のラウエ帯が測定でき，高精度な解析が実現可能となる．例えば，Ag/Si(111)の二次元の金属超構造と相転移[28)]，Si(111)に吸着した K の原子配置と電荷移動[29)]などの表面構造が高い精度で決定され，表面構造のいくつかの未解決問題が解決されている．

(4)　陽電子マイクロビーム

陽電子ビームのマイクロビーム化を電子と同様に，電磁レンズを用いると発散角が大きくなり，輝度保存則により強度の損失も大きく，実用的ではない．一方，陽電子の負の仕事関数という性質を利用すると，輝度を向上することができる[30)]．その原理を図 2.8.11 に示す．数 keV のエネルギーで陽電子ビームを減速材に集束入射すると，陽電子は熱化後集束時のビーム径をほぼ維持したまま表面まで拡散し，法線方向に再放出される．つまり入射時の角度の広がりがキャンセルされ輝度が向上する．先述の1次ビームの場合と異なり，陽電子のエネルギーが数 keV であり表面に拡散する割合が高く，効率が高い．例えば，5 keV の陽電子を反射型減速材 W(100)に入射した場合の効率は 20% 以上となる[31)]．また，透過型減速材でも 100 nm 厚の Ni(100)薄膜を用いて 10% 程度の効率が得られている．このような輝度増強を1段あるいは2段行うことにより，数 μm 径で強度 10^3 e^+/s 台の陽電子マイクロビームを形成することができる[32)]．

陽電子マイクロビームの応用の一つとして，陽電子の負の仕事関数という性質を利用した陽電子再放出顕微鏡（PRM：positron re-emission microscop）がある．陽電子を固体に集束入射し，表面から再放出された陽電子を拡大・結像し，再放出陽電子像を取得する．化学組成によって仕事関数が変化するため，最表面の化学分析手法として提案された[33)]．また，表面近傍の欠陥分布計測法としての可能性も検討されている．表面近傍に欠陥があると，陽電子は拡散途中で捕獲され再放出できないため，再放出陽電子像は欠陥分布を反映する．5000 倍の再放出陽電子像の取得が試みられ，Ni(001)の 150 nm 厚の試料で，転位によるコントラストが観察されている[34)]．

陽電子マイクロビーム形成において，静磁場輸送した陽電子ビームを途中から静電系に変換した光学系が構築されている．輸送途中で磁場を遮へ

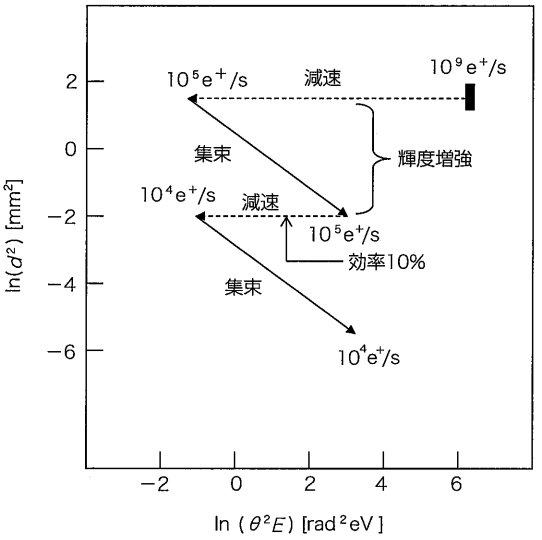


図 2.8.11　陽電子の負の仕事関数を利用した輝度増強の概略図[30)]．d：半径，θ：発散角，E：エネルギー

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 348

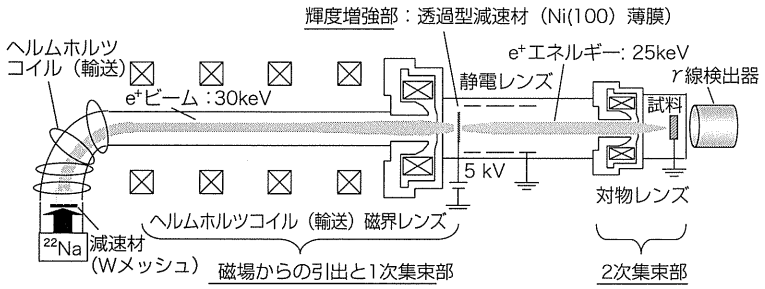


図 2.8.12　静磁場輸送から静電場輸送に変換して形成した陽電子マイクロビームとそれを利用したPPMA装置例[35]

いすると同時に，陽電子ビームを輝度増強のための減速材に集束・入射する．その後，減速材から再放出された陽電子を静電系で輸送し，対物レンズによって試料表面に集束する．その光学系の模式図[35]を，図2.8.12に示す．この陽電子マイクロビームを二次元走査して，試料から発生した消滅γ線を検出する．1次ビームが連続であればSを測定[36]し，またパルスビームであれば陽電子寿命を測定[37]して，空孔型欠陥の二次元分布を得る．入射した陽電子は熱化後，拡散して空孔型欠陥を検出するため，空間分解能は原理的にμmオーダーとなる．このような方法を走査陽電子顕微鏡（SPM：scanning positron microanalyzer）[38]あるいは，陽電子プローブマイクロアナライザ（PPMA：positron probe microanalyzer）と呼ぶ．

図2.8.13に，塑性変形した純鉄試料のS分布，すなわち空孔型欠陥分布を示す[36]．破断直前試料では破断位置で欠陥濃度が上昇すること，破断試料では破断箇所近傍でSの急上昇が観察され，空孔クラスタの増大が実証された．

加速器を利用して発生した静磁場輸送型陽電子ビームに上記の方法を適用した透過陽電子顕微鏡（TPM：transmission positron microscope）[39]が高エネルギー加速器研究機構で開発された．薄膜試料に，電子顕微鏡同様に30 keVの高速陽電子を入射し，散乱・回折された陽電子像と電子像との比較が議論されている．

陽電子手法の発展の歴史を振り返る．^{22}Naのようなβ^+崩壊する核種を陽電子源とした場合，そのエネルギーは白色であり，バルクの空孔型欠陥の分析や電子構造解析に用いられてきた．その後，陽電子のビーム化・マイクロビーム化が開発され，空孔型欠陥の深さ方向分析・二次元分析，回折・散乱実験による表面構造解析やオージェ電子発生による表面第1層のみの化学組成分析に展開されるようになった．陽電子独特の相互作用から，他のプローブではできない分析法や電子と比較して優位な手法が実現されている．一方で，解決すべき問題点としてビーム化における強度不足があり，高強度陽電子源の構築が求められている．加速器や原子炉を利用した対生成による白色陽電子の発生とその後の単色化によって，2桁以上強度の高い10^7 e^+/s台の高強度陽電子ビームを得ることができる．

日本では，産業技術総合研究所および高エネル

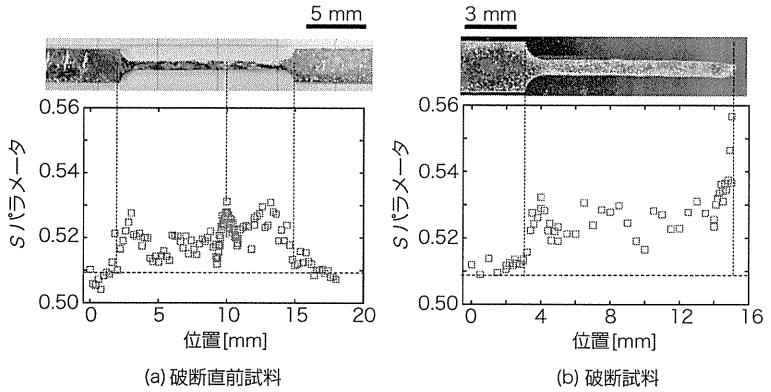


図 2.8.13　PPMAにより測定した塑性変形した純鉄のSパラメータの位置依存性[36]

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 349

ギー加速器研究機構，ドイツではミュンヘン工科大学[40]において高強度陽電子ビームが構築されている．このような高強度陽電子ビームラインにより，さらなる陽電子ビーム利用分析の発展が期待される．

【文 献（2.8.2）】

1) P. A. M. Dirac: Proc. Cambridge Phil. Soc., 26, 361 (1930)
2) C. D. Anderson: Phys. Rev. 43, 491 (1933)
3) 氏平祐輔編：陽電子計測の科学，丸善（1993）
4) 長谷川雅幸編：まてりあ 35, 91-173 (1996)
5) R. Krause-Rehberg and H.S.Leipner: *Positron Annihilation in Semiconductors - Defect Studies*, Springer-Verlag (1999)
6) H. Ohkubo, Z. Tang, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Tawara and M. Kiritani: Mater. Sci. Eng. A, 350, 95 (2003)
7) 白井泰治：まてりあ 37, 61 (1998)
8) P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. E. Morgensen and N. Pedersen: Computer Phys. Commun. 23, 307 (1981)
9) W. Brandt and R. Paulin: Phys. Rev. B, 5, 2430 (1972)
10) H. Saito and T. Hyodo: Phys. Rev. Lett. 90, 193401 (2003)
11) P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V. J. Ghosh, A. C. Kruseman, B. Nielsen and K. G. Lynn: Phys. Rev. Lett. 77, 2097(1996)
12) Y. Nagai, M. Hasegawa, Z. Tang, A. Hempel, K. Yubota, T. Shimamura, Y. Kawazoe, A. Kawai and F. Kano: Phys. Rev. B, 61, 6574 (2000)
13) P. J. Schultz and K. G. Lynn: Rev. Mod. Phys. 60, 701 (1988)
14) J. M. Dale, L. D. Hulett and S. Pendyala: Surf. Inter. Anal. 2, 199 (1980)
15) G. Fletcher, J. L. Fry and P. C. Pattnaik: Phys. Rev. B, 27, 3987 (1983)
16) D. A. Fischer, K. G. Lynn and D. W. Gidley: Phys. Rev. B, 33, 4479 (1986)
17) W. Triftshäuser and G. Kögel: Phys. Rev. Lett. 48, 1741 (1982)
18) S. M. Hutchins, P. G. Coleman, R. J. Stone and R. W. West: J. Phys. E, 19, 282 (1986)
19) K. O. Jensen and A. B. Walker: Surf. Sci. 292, 83 (1993)
20) A. van Veen: "Positron Beams for Solids and Surfaces", P. J. Schultz, G. R. Massoumi and P. J. Simpson ed., AIP Conf. Proc. No. 218, 171 (1990)
21) R. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki and T. Tomimasu: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 30, L532 (1991)
22) フジ・インバック社 HP, http：//www.fuji-imvac.co.jp/PALS.htm
23) A. Weiss, R. Mayer, M. Jibaly, C. Lei, D. Mehl and K. G. Lynn: Phys. Rev. Lett. 61, 2245 (1988)
24) P. Phlip and C. Hugenshmidt: Phys. Rev. B, 84, 014106 (2011)
25) T. N. Horsky, G. R. Brandes, K. F. Canter, C. B. Duke, S. F. Horng, A. Kahn, D. L. Lesser, A. P. Mills, Jr., K. Stevens and K. Stiles: Phys. Rev. Lett. 62, 1876 (1989)
26) X. M. Chen, K. F. Canter, C. B. Duke, A. Paton, D. L. Lessor and W. K. Ford: Phys. Rev. B, 48, 2400 (1993)
27) A. Ichimiya: Solid State Phenom. 28-29, 143 (1992)
28) Y. Fukaya, A. Kawasuso and A. Ichimiya: Phys. Rev. B, 75, 115424 (2007)
29) Y. Fukaya, I. Mochizuki and A. Kawasuso: Phys. Rev. B, 86, 035423 (2012)
30) A. P. Mills, Jr.: Appl. Phys. 23, 189 (1980)
31) W. Triftshäuser: Mater. Sci. Forum., 445-446, 452 (2004)
32) G. R. Brandes, K. F. Canter, T. N. Horsky and P. H. Lippel: Rev. Sci. Instrum. 59, 228 (1988)
33) L. D. J. Hulett, J. M. Dale and S. Pendyala: Mat. Sci. Forum. 2, 133 (1984)
34) K. F. Canter, G. Amarendra, D. Vasumathi, S. A. Wesley, R. Xie, A. P. Mills, Jr., R. L. Sabatini and Y. Zhu: Appl. Surf. Sci. 85, 339 (1995)
35) M. Fujinami, S. Jinno, M. Fukuzumi, T. Kawaguchi, K. Oguma and T. Akahane: Anal. Sci. 24, 73 (2008)
36) 藤浪真紀，河島祐二，柳　響介，神野智史，打越雅仁，一色　実，鈴木　茂：鉄と鋼 97, 266 (2011)
37) N. Oshima, R. Suzuki, T. Ohdaira, A. Kinomura, T. Narumi, A. Uedono and M. Fujinami: J. Appl. Phys. 103, 094916 (2008)
38) A. David, G. Kögel, P. Sperr and W. Trihtshäuser: Phys. Rev. Lett. 87, 067402 (2001)
39) M. Matsuya, S. Jinno, T. Ootsuka, M. Inoue, T. Kurihara, M. Doyama, M. Inoue and M. Fujinami: Nucl. Instrum. Methods, A, 645, 102 (2011)
40) C. Hugenshmidt, P. Christian, T. Markus and S. Klaus: New J. Phys. 14, 055027 (2012)

（藤浪　真紀）

2.8.3　ミュオンを利用した分析法

ミュオンには，正電荷を持つもの（μ^+，以下特に断らない限りこちらを単にミュオンと呼ぶ），および負電荷をもつもの（μ^-）があり，いずれも物質・材料の評価分析に応用されている．また，本書1.1.4(3)にも解説されているとおり，ミュオンは加速器からの陽子ビームを使って生成される2次粒子線なので，ビームとしての時間構造は元になる陽子ビームの時間構造に従ってパルス状と連続状ビームの2種類に分けられる．現在，国内では茨城県東海村にあるJ-PARC物質生命科学実験施設においてパルス状ミュオン源が稼働しており，大学共同利用により研究者に開放されている[1)]．本節では主にJ-PARCでのミュオン利用を念頭に，代表的な評価・分析手法を紹介する．

(1)　ミュオン・スピン回転法（μSR）による物性評価

(a) μSRの原理

ミュオンは，スピン1/2で，陽子の3.18倍と

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 350

いう大きな磁気モーメントを持ち，文字どおり原子スケールでの方位磁石に相当するが，ミュオンの生成過程（パイ中間子からの二体崩壊）ではそれが運動量方向に完全にそろっている（運動量方向をz軸とすると，z軸方向のスピン偏極度～100%）という大変便利な性質を持っている．そのため，ビームとして取り出されるミュオンも，通常ビーム軸方向に高いスピン偏極度を持っており，これを調べたい物質中に照射注入し，その時刻を原点としてスピンがどのように変化していくかを高感度に調べることができるという大きな特徴を持つ（**図2.8.14**参照）．これは，ミュオンスピン回転法（μSR：muon spin rotation）と呼ばれ，物質の内部の磁気的状態を原子スケールで知ることができる．

μSRの原理をもう少し詳しく見てみよう[2]．時刻ゼロでのミュオンスピンの偏極方向に対して頂角θの方向にカウンタを置き，崩壊陽電子数を計測すると，その計数率は次式で表される．

$$N(\theta,t)=N_0\exp(-t/\tau_\mu)[1+AP_\mu(t)\cos\theta] \tag{2.8.7}$$

ここで，N_0は$t=0$での計数率，Aは崩壊陽電子の空間的非対称度，τ_μ(=2.198 μs)はミュオンの平均崩壊寿命，$P_\mu(t)$は時刻tでのミュオンのスピン偏極度を表す．ミュオンの入射方向（z方向）に対して垂直方向（x方向）に磁場H_xをかけた場合，ミュオンスピンは試料内部に誘起された磁場B_xによる$\omega_\mu=\gamma_\mu B_x$の周波数のラーモア歳差運動をするが（ここで$\gamma_\mu$はミュオンの磁気回転比，$2\pi\times135.53$ MHz/T），このような条件での測定を特に横磁場ミュオンスピン回転（transverse field μSR）と称し，

$$P_\mu(t)=G_x(t)\cos(\omega_\mu t) \tag{2.8.8}$$

と表した場合の包絡線$G_x(t)$を横緩和関数と呼ぶ．$G_x(t)$は位相緩和と縦緩和両方の過程によるスピン緩和を反映するが，いずれにせよこれが内部磁場分布$P(B_x)$に対するフーリエ変換に対応している．印加磁場H_xとB_xとのずれ（シフト）も含め，これらの情報の解釈には核磁気共鳴（NMR）と類似の解析が適応可能になる．

これに対し，ゼロ磁場（またはz方向に磁場をかけた状態）での測定をゼロ（縦）磁場ミュオンスピン緩和［zero（longitudinal）field μSR］と呼ぶ．この場合，測定により直ちに縦緩和関数

$$P_\mu(t)=G_z(t) \tag{2.8.9}$$

が得られる．$G_z(t)$の長い時間領域での振る舞い

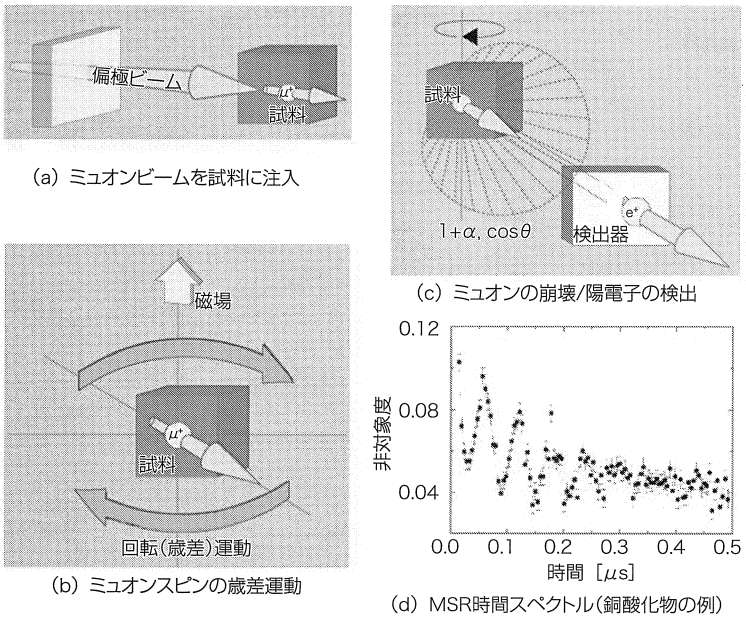


図2.8.14　(a)ミュオンビームを試料に注入・停止させる．この時すべてのミュオンのスピン（磁気モーメント）がビーム軸方向にほぼ完全にそろっている．(b) 試料に注入されたミュオンは原子の隙間に止まり，その瞬間からそれぞれ隣接する原子からの磁場（外部の磁場がある場合にはそれとの合成磁場）を感じて，その大きさに比例した周波数で回転（歳差）運動する．(c) ミュオンは平均約2.2 μsの寿命でいろいろな時刻に崩壊して高エネルギーの陽電子をミュオンのスピンの向きに放出する．(d) ミュオンスピンの回転につれて，ビーム軸に対し前後に置いた検出器の陽電子計数の非対称度（asymmetry）は時間とともに振動する

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 351

は「縦緩和」過程のみを反映するため，$G_x(t)$との組合せにより，二つの緩和過程を区別することが可能になる．

(b) 磁性研究への応用

物質が強磁性や反強磁性といった磁気秩序を持った電子状態にある場合，物質中の磁気モーメントは規則性を持って整列することになる．このときミュオンの位置と磁気モーメントの位置との関係（単位格子中でのミュオンの位置）が一定であればミュオンの位置にできる内部磁場 H_{loc} は一定値を取り，ミュオンスピンも単一周波数でのラーモア歳差運動を行うことになる．その結果，外部磁場をまったく印加しなくてもミュオンスピンの回転が観測されることになる．このように，ゼロ磁場中で自発的なスピン回転が観測されれば直ちに試料が磁気秩序状態にあることが判明する．これはバルクの測定でしばしば同定が困難な反強磁性相の存否を調べるうえで非常に強力な手段となる．

特に，多結晶試料においては，

$$G_z(t)=\frac{1}{3}+\frac{2}{3}\cos(\gamma_\mu H_{loc}t) \qquad (2.8.10)$$

が観測されることになり，2/3のミュオンは同じ周波数で回ることになるので，事実上どのような試料に対しても適用可能である．図2.8.14(d)に典型的な例（銅酸化物）を示す．ただし，実際には試料に若干の不均一性がある等の理由により，それぞれのミュオンの位置での内場が微妙に異なるために，横緩和によって数回転しか観測されないことが多い（図2.8.14の例でも5回転程度で消失している）．また，ミュオンの静止する位置が何種類かあれば回転周波数は複数のものが観測されることなるが，この場合も回転周波数が相互に接近している場合には，前述の横緩和の原因となる．

常磁性状態や非磁性状態では，ミュオンが感じる内部磁場は一定ではなく，また時間的にも揺らいでいる．

この場合，ミュオンスピンと電子スピンの超微細相互作用は2乗平均の平方根 $\Delta=\langle\gamma_\mu^2 H_{loc}^2\rangle^{1/2}$ で与えられ，それによるミュオンスピン緩和，

$$G_z(t)=\exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \qquad (2.8.11)$$

が観測される．ここで $1/T_1$ は縦緩和率で，例えば絶縁体中では前述の Δ，およびその揺らぎの周波数 ν を用いて，

$$\frac{1}{T_1}=\frac{2\Delta^2\nu}{(\omega_\mu^2+\nu^2)} \qquad (2.8.12)$$

と表される（$\omega_\mu=\gamma_\mu H$ で，H は外部磁場の大きさ）．ミュオンの場合，Δ の大きさはほぼ磁気双極子相互作用のみで決まることから数MHz～数十MHzの値を取ることが多く，またミュオンの平均寿命が数マイクロ秒であることからスピン緩和率 $1/T_1$ の観測可能範囲が，やはり0.01～100 MHzとなり，この範囲の $1/T_1$ に対応する周波数 ν のゆらぎが，ミュオンで観測されることになる（$\nu\gg\Delta$，$\nu\ll\Delta$ の二つの領域があることに注意）．磁気揺らぎの相関時間と，他の実験手法との比較を図2.8.15に示す．

最後に，対象物質中に遷移金属等の磁性イオンが含まれない場合，ミュオンが感じる内部磁場としては，原子核が持つ磁気モーメントからの双極子磁場が支配的になる．核磁気モーメントの大きさは電子のそれに比べて3桁程度小さいので Δ の大きさも1 MHz以下となるが，これはいぜんとして μSRが十分な感度を持つ周波数領域である．一方，このような物質中での核磁気自身の揺らぎは通常0.01 MHz以下であるので，核磁気モーメントからの内部磁場は μSRの観測時間内では静的であると考えてよい．ミュオンが原子核の正電荷を避けた格子間位置に停止しているとすると，Δ に寄与する最隣接核の数は4～6個となるが，このような数の，しかもランダムな向きの核磁気モーメントからの双極子磁場のベクトル和はガウス分布で近似できることが知られており，対応するミュオンスピン緩和もガウス関数に従う．特にゼロ磁場では，

$$G_z(t)=\frac{1}{3}+\frac{2}{3}(1-\Delta^2t^2)\exp\left(\frac{\Delta^2t^2}{2}\right) \qquad (2.8.13)$$

となるが，これは久保・鳥谷部関数と呼ばれる．

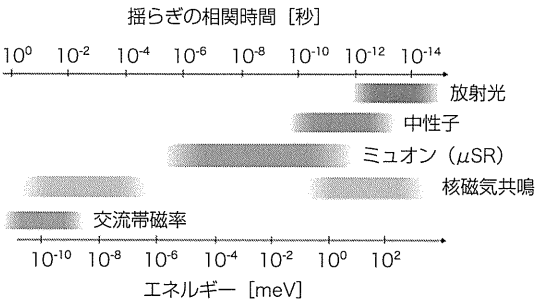


図2.8.15　さまざまな実験手法で観測可能な磁気揺らぎの相関時間（＝揺らぎの周波数の逆数）

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 352

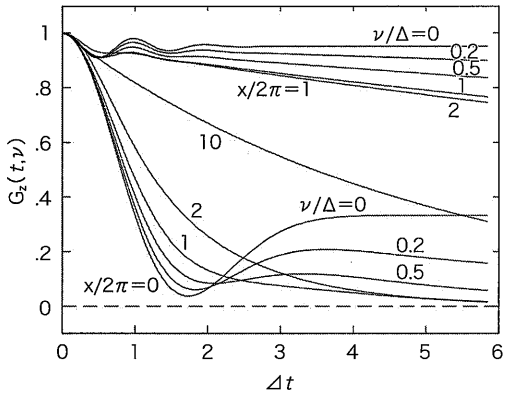


図 2.8.16　久保・鳥谷部関数の計算例．ここで横軸は超微細相互作用定数 Δ で規格化した時間 t．ν は Δ が揺らいでいる場合の周波数，x はミュオンスピンに平行に印加した外部磁場の大きさを Δ で規格化した値で，$x/2\pi$=0,1 の二つの場合を例示

先にも触れたように，核磁気モーメント自身の揺らぎは無視できるほど遅いが，高温ではミュオン自身が熱励起等によって拡散運動する場合があることも知られている．この場合，Δ が拡散の速さに比例した周波数 ν で揺らぎ，久保・鳥谷部関数もそれにより，**図 2.8.16** のようにガウス型から指数型の緩和曲線へと変化する．

(c) 物質中の水素の電子状態

ミュオンは，陽子の約 1/9 の重さを持ち，電子を一つ束縛すると水素原子と同じような「ミュオニウム（Mu^0，この表記では $Mu^+=\mu^+$）」と呼ばれる状態になる．これはいわば水素の軽い同位体に相当するが，伝導電子による静電遮蔽が効かない非金属物質中にミュオンを注入した場合に，しばしばそのような中性原子状態が観察される．この場合，注入時に 100% であったミュオンのスピン偏極は，偏極していない 1s 軌道の電子スピンとの超微細相互作用により，ゼロ磁場下ではスピン平行（3 重項状態）か反平行（1 重項）の状態を，それぞれ 1/2 の確率で形成する．1 重項状態になったミュオンは，超微細相互作用に応じた周波数（真空中で 4.463 GHz）で歳差運動するため，その分だけ実効的にミュオンの偏極は失われるが，残りの 3 重項成分は，いぜんミュオンスピンが偏極を保っており，しかも外部磁場に対して $2\pi\times14$ GHz/T と，ミュオンだけの場合と比べて約 100 倍の磁気回転比を持つ．したがって，このような中性水素原子様の状態を形成したかどうかは，小さな外部磁場に対する応答を見るだけで，

表 2.8.2　真空中のミュオニウムと水素原子の電子状態の比較．ミュオンの質量は 0.1126 m_p（m_p は陽子の質量）

原子	ミュオニウム	水素
換算質量（電子質量単位 m_e）	0.995187	0.999456
ボーア半径 [nm]	0.0531736	0.0529465
基底状態エネルギー [eV]	−13.5403	−13.5984

たちどころに判別できる．これは，物質中での水素同位体としてのミュオンの電子状態（μ^+のままか，それとも Mu^0 か）を高感度で調べることができることを意味する．

ここで，物質内に注入されたミュオンの状態をもう一度詳しく見てみよう．ミュオンは，正電荷を帯びたイオン核が作る静電ポテンシャルを感じ，その谷間のエネルギー最小の位置が最も安定になる．ただし，量子力学の不確定性原理により，最低エネルギー状態はいわゆる零点振動をしており，この状況を調和振動子で近似すれば，粒子の質量 M に対し，零点振動エネルギー E_0 は $M^{-1/2}$ に比例する．ミュオンの質量が陽子の約 1/9 であることを考えると，同じ状況にある陽子の E_0 の値がミュオンの 1/3 倍なのに対し，陽電子（e^+）は 14.4 倍となり，ミュオンは陽電子よりはずっと陽子に近い．さらに，電子を束縛したミュオニウムでは，対応する水素原子との電子状態の違いは換算質量の違いである 0.4% に過ぎず，ほぼ完璧に，水素原子の軽いアイソトープとして振る舞う（**表 2.8.2** 参照）．

このため，物質中の陽子や水素の性質が興味の対象となるような系においては，その物質に注入された同位体としてのミュオン・ミュオニウム自身の状態を研究することにより水素の状態（特に孤立水素中心）の微視的な情報（例えば電子構造）を得ることができる．実際，半導体やイオン結晶中に注入されたミュオンはミュオニウムを形成するが，これらの電子構造は多くの場合，水素原子と同じ電子構造を取ることが知られている．もちろん，陽子の 1/9 という軽い質量のために，特にその拡散運動などの動的性質において，ミュオンは水素とかなり異なった様相を示すことも事実であるが，これはこれでまた同位体効果という別の興味ある研究対象となっている[3]．

(d) ミュオニウム化学

ミュオニウムは，ミュオンと同じように崩壊陽電子によって一つ一つ検出できるので，大変高感

／マイクロビームアナリシス（オーム社）◎／本文（編集済み／2章☆コントロールZ×　2014.02.27 08.54.57　Page 353

度な放射性のトレーサーとしてさまざまな応用が可能になる．同じような同位体として三重水素（トリチウム）があるが，ミュオニウムはトリチウムに比べると遥かに寿命が短いため，極めて短い時間（～ナノ秒）の変化をとらえることができる．この性質を利用して，水素が関わるさまざまな化学反応過程（＝電子状態の変化）をリアルタイムで追いかけることができる．

例えば，気体や液体中で水素と他の分子・原子の反応を見たい場合，これらの物質相にミュオンを注入し，まずミュオニウムが生成するかどうかを調べることで水素同位体の電子状態についての情報が得られ，さらにミュオニウムが観測された場合，それが化学反応に伴う荷電交換やスピン交換反応によりスピン緩和を起こすかどうかを観察することで，水素を含む化学反応過程を微視的にとらえることができる．

一般的にも，微量の水素ほど捕まえにくい原子はない，という意味でミュオニウムはそのような研究の強力なツールとなると期待される．

(2)　負ミュオンによるバルク非破壊分析

考古学資料から生きた動植物まで，測定対象に損傷を与えることなく，その構成元素の種類や含有率を調べたいという要求は広範な分野にわたる．この目的のために使われる手法として，最も普及しているものの一つに，蛍光X線分析がある．この手法は，簡便で応用範囲も広いが，一方でナトリウムより軽い元素に対して感度が低く，また用いられるX線エネルギーの制限から，対象のごく表面（～数十 μm）の情報しか分からないという欠点がある．そこで登場するのが，負ミュオン捕獲に伴う特性X線を用いた非破壊元素分析である．

負ミュオンは，通常の電子に比べて206倍も重いため，原子核との束縛軌道のエネルギー準位もこれに比例して深い（リュードベリエネルギーは $13.6\,\mathrm{eV}\times206=2.8\,\mathrm{keV}$）．したがって，負ミュオンが物質中に停止すると，核の正電荷によるクーロン力で主量子数の大きな束縛軌道に入り，そこからまずオージェ過程で，さらに電気双極子遷移で特性X線を放出しながら負ミュオンの1s基底状態へと移るが（図2.8.17），この時のX線エネルギーも通常の特性X線に比べて206倍も高い．このため，ミュオンの特性X線は数mm（原子番号の大きな元素からのそれは数cm）という厚みを貫通して検出器に到達できる．したがって，負ミュオンを試料深くに注入して，試料内部の元素分析を行うことが可能になる．加速器からのビームを必要とするため，動かせないような試料の分析には向かないが，負ミュオンは最後には自然崩壊で消滅するため対象物の放射化もほとんどなく，軽元素を含むすべての元素が分析可能な非破壊元素分析法として期待されている．J-PARCでも，すでに古銭などの考古学資料について，表面の厚い錆に影響されることなくバルクの元素分析に成功しており[4]，今後は考古学資料のみならず，さらに幅広い応用（例えば小惑星由来の岩石の非破壊バルク軽元素分析）に期待がかかっている．

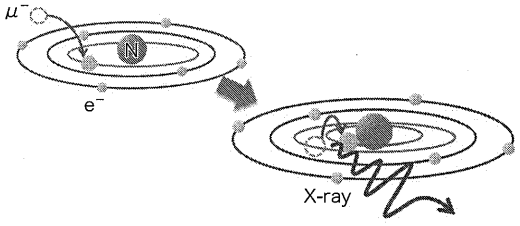


図2.8.17　負ミュオン捕獲特性X線の発生機構．Nは原子核，e⁻はその回りの束縛電子

【文 献（2.8.3）】

1) J-PARCでのミュオン利用については
http：//j-parc.jp/researcher/MatLife/ja/applying/top.html
を参照．

2) 日本語による教科書としては，例えば『量子ビーム物質科学』(KEK物理学シリーズ第6巻，共立出版，2013）の第4章を参照．

3) ミュオニウム研究についての最近の総説としては，例えば S. F. J. Cox, J. L. Gavartin, J. S. Lord, S. P. Cottrell, J. M. Gil, H. V. Alberto, J. Piroto Duarte, R. C. Vilão, N. Ayres de Campos, D. J. Keeble, E. A. Davis, M. Charlton and D. P. van der Werf: J. Phys.: Condens. Matter 18, 1079 (2006)

4) K. Ninomiya, T. Nagatomo, K. Kubo, T. U. Ito, W. Higemoto, M. Kita, A. Shinohara, P. Strasser, N. Kawamura, K. Shimomura, Y. Miyake and T. Saito: Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol. 85, No. 2, 228230 (2012)

（門野　良典）