

## 分析透過電子顕微鏡

キーワード：TEM、CCDカメラ、高分解能像、電子回折、カーボンナノコイル

### 概要

近年、セラミックスや金属等の材料開発で、ナノメータオーダの微小領域での材料評価の重要性が高まっています。透過電子顕微鏡（TEM）は、高分解能観察、電子回折、微小領域での元素分析等が可能で、ナノ材料の最も有効な分析手段のひとつです。当所では、図1に示すTEMを設置し、広く開放しています。さらに、平成19年に、TEM画像を記録するためのスロースキャン CCD カメラを新たに導入し、操作性が格段に向上しました。



図1 当所に設置している TEM

当所の TEM の特長は、冷陰極電界放出形電子銃を採用していることです。熱電子を利用した電子銃に比べ、電子線の平行性、干渉性に優れ、容易に高分解能像を得ることができます。また、電子線を数 nm に絞っても、試料に照射される電子の電流密度が高く、ナノメータオーダの微小領域の元素分析が可能です。

一方、新たに導入した CCD カメラは、TEM 画像を直接デジタルデータとして記録保存するものです。試料を透過して結像した電子像は、シンチレータで光に変換され、CCD 素子に光の強度に比例した電荷として蓄積されます。

スロースキャン CCD カメラでは、低速で走査（スロースキャン）させながら電荷を蓄積し、電気信号として検出するため、通常の CCD よりも検出感度が高くダイナミックレンジも広くとれます。また、CCD はペルチェクーラーにより約-25℃に冷却され、ノイズの増大をもたらす暗電流の発生を極力減少させています。検出された電気信号はデジタルデータに変換され、記録保存されます。

鮮明な TEM 写真を撮影するためには、露光時間の最適化が重要です。露光時間が長すぎると試料のドリフトの影響を受けやすく、逆に短すぎても十分なコントラストが得られません。CCD カメラの導入により、撮影した TEM 像をすぐにディスプレイ上で確認でき、露光時間はもちろん、ディフォーカス量や観察倍率の最適化を容易に行うことができるようになりました。さらに、CCD カメラ付帯のソフトウェアの機能により、リアルタイムでフーリエ変換が可能となり、対物レンズの非点補正が、より正確に行えるようになりました。表1に主な仕様をまとめます。

表1 当所の TEM、CCD カメラの仕様

TEM	日立製 HF-2000
加速電圧	常用 200kV
分解能	格子像 0.10nm
ビーム径	最小 1nm
X線分析	EDS 付帯（点分析のみ）
CCD カメラ	Gatan 製 Ultra Scan 1000
画素数	2048×2048pixel
出力階調	16bit
ノイズ対策	ペルチェ冷却 <-25℃
ソフト機能	リアルタイム FFT など
保存形式	dm3、bmp、jpeg など

### 観察例 カーボンナノコイルのTEM観察

カーボンナノコイル (CNC) は、チューブ状の結晶性カーボン線材が、ナノメートルオーダーでコイル形状に成長したナノカーボン材料です。Zhang らは、Fe/ITO 薄膜触媒を用いて、化学気相成長 (CVD) 法により、CNC の高収率合成法を見出し、合成した CNC が、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察の高分解能 TEM (HRTEM) 像から部分的に結晶性を有していることを示しました<sup>1)</sup>。さらに、Chen らは、電子エネルギー損失分光法 (EELS) により、CNC のカーボン結合は、 $sp^2$  結合が主体であることを明らかにしました<sup>2)</sup>。

現在、筆者らは、微粒子触媒を用いて、CNC の形状制御ならびに大量合成法の開発を進めています。筆者らが微粒子触媒を用いて CVD 合成した CNC の TEM 写真を図2に示します。TEM 像から線材はチューブ状で、HRTEM 像からグラファイトの層間距離  $3.3\text{\AA}$  に対応した明瞭な格子縞が観察されました。制限視野電子回折パターンからも、グラファイトの

(002)に対応した明瞭な回折リングが確認でき、微粒子触媒から CNC を合成できることを明らかにしました。

なお、本内容は、JST 大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」において得られた成果です。

### 文献

- 1) M. Zhang, Y. Nakayama and L. Pan: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L 1242.
- 2) X. Chen, S. Zhang, D. A. Dikin, W. Ding, R. S. Ruoff, L. Pan and Y. Nakayama: Nano Lett. **3** (2003) 1299.

当所の TEM は、開放機器として広くご利用いただいています。ご自身で TEM を操作する場合は、当所の X線障害防止規程に基づき、ご利用いただけます。TEM の操作を、ご利用者立会いのもと、担当職員が行うことも可能です。詳細は、下記までお問い合わせ下さい。皆様のご利用をお待ちしています。

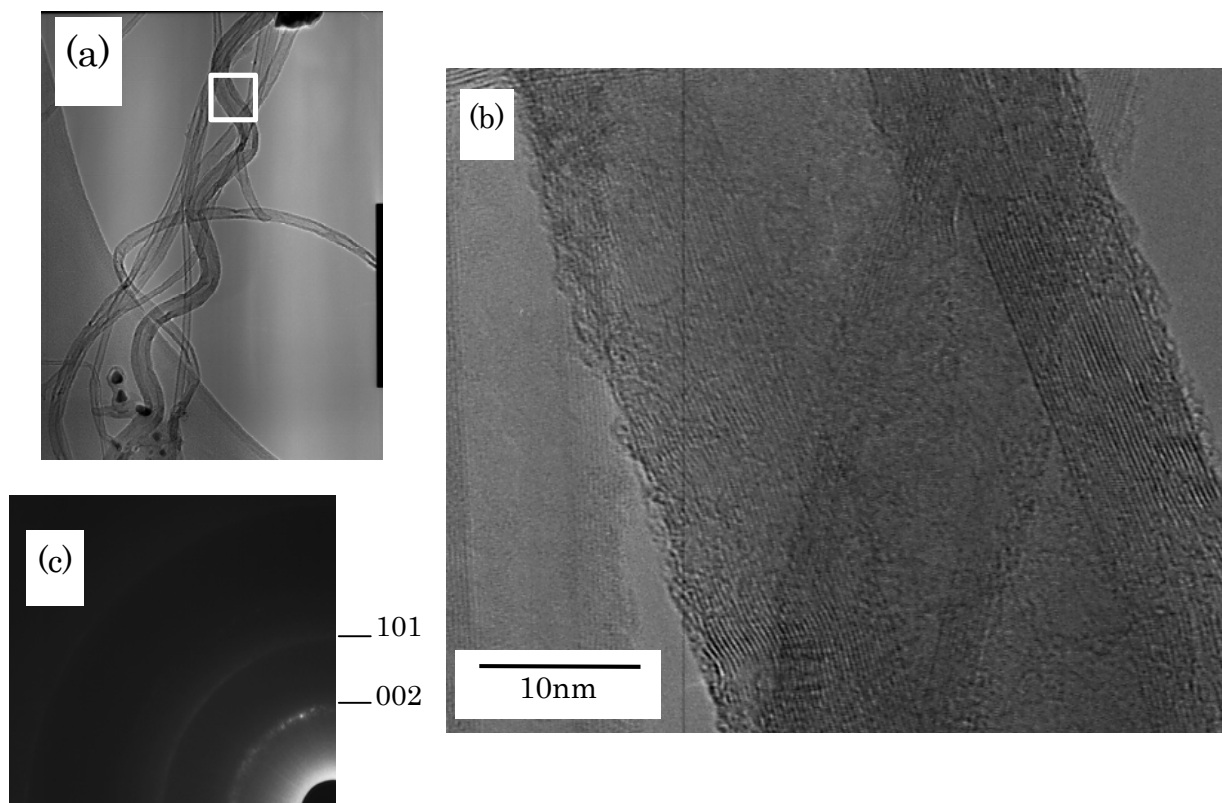


図2 CNC の TEM 写真 ((a)TEM 像、(b)HRTEM 像、(c)電子回折パターン)