

アリゾナ州立大学における最近の電子顕微鏡学の研究

板 東 義 雄

科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県新治郡桜村並木1

(1982年4月19日 受理)

Current Research Topics on Electron Microscopy in Arizona State University

Yoshio BANDO

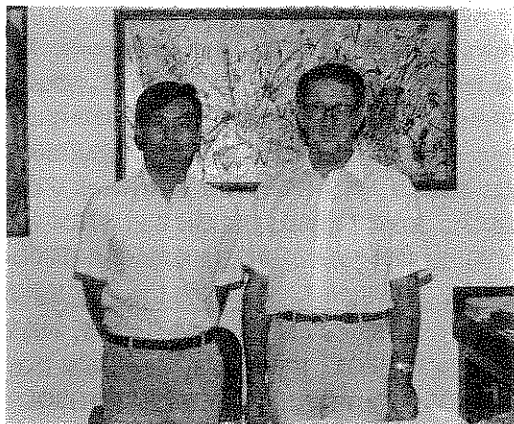
National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305

(Received April 19, 1982)

This report was written based on the author's impressions and experiences gained while studying abroad at Arizona State University for last two years. The Department of Physics and the Center for Solid State Science at Arizona State University are two of the most active and progressive research spots for high resolution electron microscopy and analytical electron microscopy in the world. Dr. Cowley is leading an EM group at ASU in collaboration with Drs. Iijima, Spence, Strojenc, Carpenter, Krivanek, Eyring and Buseck. Their current research topics on electron microscopy are briefly introduced.

筆者は1979年10月から1981年10月までの2年間、米国アリゾナ州立大学で研究生活を送る機会を得た。同大学はアリゾナ州の州都 Phoenix から東へ約30km離れた町、Tempeに位置する。Tempeは人口約12万の中都市で、人口の半数近くが大学職員、学生で占められるという典型的な学生街であった。

アリゾナと言えば誰しも広大な砂漠と猛暑を連想するであろう。事実、アリゾナ州の全面積の7割は砂漠に被われており、背丈が5mを越すほどの大きなサボテンが生きついている。アリゾナの気候は4月から9月までが夏、10月から3月までが冬で、日本のような春夏秋冬といった季節感がない。アリゾナの夏、とりわけ6月から8月までの3ヵ月間の暑さは我々日本人には想像を絶す



Dr. Cowley (right) and the author (left) in his office.

るほどであった。日中気温は体温をはるかに越え、45°C近くまで上昇する。日中屋外で一時間も立って居ようものなら脱水状態で死にそうであった。しかし、夏の猛暑に引きかえアリゾナの冬は丁度日本の春のような気候でさわやかな暖かい日が続く。近年はアメリカの避寒地として人気を集め、多くの州外老人がアリゾナの冬をエンジョイしようと訪れる。

Tempeは、日本では阪神タイガースが春のキャンプ練習を行った場所として知られているようである。1980、1981年の両年、2月頃に1ヵ月間春季合宿を行った。当時は野球選手のほかに新聞記者、日本人観光客などでTempeの町は賑わい、さながら日本人町が形成されたような気がした程であった。

アリゾナ州立大学は医学部を除いた総合大学で学生数4万人を有するマンモス大学である。著者は固体科学センターに属し、Cowleyグループの一人の飯島澄男先生と仕事を行った。同センターは5年程前に新設され、約40名の教授陣からなっている。構成教授の多くは理学部系の物理、化学、地質鉱物学科、工学部系の機械、電子学科との併任で、固体化学、固体物理、エレクトロニクスデバイスなどを専門としている。将来、同センターを固体科学科に昇格させる計画があると聞いている。

アリゾナ州立大学は高分解能電子顕微鏡学の発祥地として広く世界に知られている。1971年、飯島、Cowleyは世界に先がけて結晶格子像を撮影し結晶格子内陽イオン原子の像をとらえた。観察結果はCowleyらによってすでに提案されていたmulti-slice法により見事に理論的に裏付けされた。それ以後、世界各地の大学、研究所で高分解能電子顕微鏡を用いた材料の研究が急速に進展していった事は周知の事実である。従って、固体科学セ

センターの花形は電子顕微鏡を中心とした研究であり、Cowley 教授を中心に、飯島、Strojenek、Spence、Ey-ring、Buseck、O'Keefe 教授らが活躍している。各教授は1~3名のポスト・ドク 研究生をもっている。1979年に同センターの下部組織として高分解能電子顕微鏡共同利用施設が設置され、新しく Carpenter と Krivanek 両教授を迎えた。主な電子顕微鏡装置を挙げると、STEM 専用機 (VG 社、1979年納入)、分析専用電顕が2台 (Philips 社、1980、1981年に納入) でそのうち1台は電界放射型電子銃をもつ TEM/STEM 併用方式の最新装置、200kV 高分解能電顕 (JEOL、1980年納入)、超高圧電顕 (試作品、400kV、1972年建設)、100kV 級電顕2台 (JEOL、1970、1975年納入)、中速電子エネルギー回折 (MEED) 装置 (試作品、現在も改良中) とイオンミリング装置 (Gatan 社、1980年納入) などである。最新の装置と優秀なスタッフを有した固体科学センターは世界の電子顕微鏡学をリードしている。以下アリゾナ州立大学固体科学センターの研究活動の中でも電子顕微鏡に関したものに焦点を合わせ、最近のトピックスのいくつかを紹介する。

Cowley 教授は1969年にメルボルン大学 (オーストラリア) からアリゾナ州立大学に移り、同大学の電子顕微鏡学を世界のトップレベルまで高めた。その功績により大学から Galvin Professor の名誉称号を得ている。一昨年まで Acta Crystallography の、現在は Ultramicroscopy の編集委員をしている。“Diffraction Physics” は1975年に先生が出版した本である。電子回折に対しての先生独自の考え方が見られ、我々電子顕微鏡を学ぶものにとって必読の書であることを付記させて頂く。先生は古く1969年頃に、STEM と TEM との間には電子の相反定理が成立し、STEM 像も基本的には TEM 像と同様の解釈ができる事を指摘していた。1978年に高分解能用 STEM を購入し、独自に開発した光学系を取り付け、TV 画面上にマイクロディラクションやシャドウイメージを観察できるように工夫し、 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{25}$ 結晶の格子像を観察した。これは STEM による結晶格子像観察の最初の実験として評価されているが、分解能が4.5 Å と TEM に比べて悪く、材料学への応用にはまだ多くの問題が残されているといえよう。

電界放射型電子銃 (FEG) をもった STEM は超高真空 (試料室で 10^{-9} Torr) と電子プローブ径が10Å以下と極めて細いなどの特長から、もっぱら極微小領域の分析専用機として用いられることが多い。先生は一方では FE-G-STEM のこの点を利用して、MgO 煙微粒子の表面観察や表面層の組成分析などを ELS (エネルギー損失分光法) と CBED (収束電子線回折) の手法を用いて実験を進

めている。日本からの留学生であった亙理氏は Cowley 先生と共同で、鉄やクロムなどの金属の表面酸化過程を STEM で詳しく調べていた。

Cowley 教授と並んで同大学の電子顕微鏡学のもう一人の功労者である飯島澄男先生は1970年に渡米して以来、一貫して高分解能電子顕微鏡の発展に貢献されている。最近では結晶格子像の解釈を厚い結晶領域にまで拡張しようと試みている。結晶が数十Åと十分に薄い場合、結晶格子像は結晶構造を基にして直観的に解釈できる。しかし、結晶が厚くなると電子線の動力学的散乱が生じ結晶格子像の解釈が極めて複雑になる。しかしながら、厚い結晶である特定の結晶厚みをもつ場合、薄い結晶の格子像とほとんど同じ像が出現することを $\text{GeNb}_5\text{O}_{25}$ や TiO_2 などを用いて明らかにした。先生はまた東工大の八木グループが実験している TEM を用いた固体表面の研究にも興味をもち、Si、SiC や TiS_2 などの表面観察をはじめている。

Spence 教授は“Experimental High Resolution Electron Microscopy” の本を1980年に出版している。本のタイトルから察すると同氏は実験家のように思われがちだが、実際は電子回折の理論を得意としている。Olsen (ポスト・ドク) と共同で、Si の転位芯の原子配列と電子構造を高分解能電顕像のコントラストやバンド構造の計算などにより解析を行っていた。Disko (大学院生) と一緒に、ELS スペクトルの微細構造 (EXELFS) の角度依存性について、グラファイト結晶を用いて調べている。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起の確率が結晶方位により異なることを見出し、ELS 法が結晶の異方性を調べるのにも有効であることを指摘している。同氏はまた Taft ϕ (ポスト・ドク) と GaAs の極性の判別が CBED 法で行える事を示したり、電子のチャネリング効果が ELS や EDX (エネルギー分散型X線分光) のスペクトルに現れることなど、電子回折の新しい応用分野を開拓している。

Carpenter 教授は高分解能電顕施設の室長であり、分析電子顕微鏡を専門としている。半導体、金属やセラミックスの格子欠陥と不純物イオンの偏析などを中心に仕事を進めている。同氏はまた最近、CBED 法が結晶の歪み場の検出に有効で、転位のバーガースペクトルの決定が行える事を示した。Krivanek 教授は同施設の副室長であり、ELS 法に一番感心を抱いているようであった。彼自身が設計したエネルギーアナライザー (Gatan 社から市販されはじめた) を用いて、表面や界面での組成分析や電子状態の解析を行っていた。Si-SiO₂ 界面の ELS スペクトルをみると、バルクプラズモン損失とは明らかに異なるエネルギーをもつ界面特有のプラズモン損失を

観察した。まだデータの定量的な解釈はなされていないようであったが、ELS法が表面や界面の研究に十分に威力を発揮することを示した実験と言えよう。EyringとBuseck両教授は電子顕微鏡の専門家というよりはむしろ結晶化学や鉱物学をそれぞれ得意としていた先生方だが、電子顕微鏡の応用には興味を抱いていた。Eyring先生は希土類化合物の不定比性と構造との関係を、

Buseck先生は隕石などの鉱物の欠陥構造に関して高分解能電顕で仕事をされていた。

以上、先生方のプロフィールをまじえて最近の研究の一端を紹介した。なお詳しくはアメリカ電子顕微鏡学会(EMSA)の1980と1981年のProceedingsを参照されたい。

Book Stand

化学センサー

清山哲郎, 塩川二朗, 鈴木周一, 笹木和雄編 講談社A5版 232ページ ¥3800

物理量, 化学量を検知するセンサーは, 最近の電子工学技術やコンピューター技術の進歩と共に石油・化学・鉄鋼・電力その他の装置産業において, 自動制御, 省力化, あるいは製造工程や製品の管理, さらに日常生活や医療, 環境, 防災等の各方面からも重要となってきている。化学物質を識別検知する化学センサーは, その性質上電気化学, 無機, 有機, 触媒, セラミックス, さらに物理学や電気工学等との関わりも極めて深い。もちろん情報を検知するのはセンサー表面であるので, ここに表面科学が密接に関係してくる。本書「化学センサー」は上記したような社会的ニーズに答えるべく出版されたものであり, 化学センサー単独の成書としては最初のものといえる。

内容は, 1) 化学センサー序説, 2) ガスセンサー, 3) 固体電解質センサー, 4) 生物電気化学センサーの4章よりなる。化学センサーの原理や特徴, 構造, 選択性, 安定性等の基礎的な面から各種の応用, その他の諸問題が詳述されている。各章は, 永年この方面の研究にたずさわってこられた第一線の研究者や権威者ら(13名)により執筆されている。初心者にもわかり易くまたセンサー技術者あるいは新しいセンサー開発を志す研究者にも有益な書といえよう。

(近尺 政敏)