



入門講座

材料の構造を見る回折現象－4

収束電子回折 (CBED) 法

Convergent-beam Electron Diffraction (CBED)

津田健治
Kenji Tsuda

東北大学
学際科学フロンティア研究所
教授

1 はじめに

材料の微視的な局所構造に起因する新規物性が近年多く見いだされています。結晶構造解析の主流である放射光X線・中性子回折では、大きなプローブサイズにわたり空間平均した構造情報しか得られないので、このような局所構造を調べるためには透過電子顕微鏡が有利です。透過電子顕微鏡像の分解能は、対物レンズの収差補正装置の開発により近年格段に向上していますが、放射光X線・中性子回折にはまだ及びません。これは、収差補正装置を用いる現状でも、高次反射の情報が電子顕微鏡像の結像に取り込むことができていないためです。これに対して、透過電子顕微鏡で収束電子回折 (Convergent-beam electron diffraction : CBED) と呼ばれる方法を用いると、原理的に電子レンズの制約を受けずに高次反射までの情報を得て、結晶構造・さらに静電ポテンシャル分布の変化をより高い分解能で調べることができます^{1,5)}。本稿ではCBED法の原理と応用について紹介します。

2 CBED法の基礎的なこと

図1に示すように、CBED法では、拡大したTEM像を参照しながら試料の任意の位置を選択して、ナノメートルサイズの微小領域から回折強度データを得ます。

CBED法と、TEMで回折図形を得るもう一つの方法である制限視野電子回折 (Selected-area diffraction : SAD) との比較を図2に示します。SADとCBEDの光線図と、 SrTiO_3 試料の $[100]$ 入射の回折図形がそれぞれ図2 (a)、2 (b) です。SAD法では試料に平行な電子線を照射して回折図形を得ます (実際にはこれより下の像面に制限視野絞りを挿入します)。入射電子線が一方向のみなので回折波はスポット状になります。一方、CBED法ではナノメートルサイズに収束した電子線を照射して回折図形を得ます。収束した電子線の角度分布に対応して各回折波がディスク状の2次元的回折強度分布を持ちます。これは、少しずつ異なる入射電子線の方角に対応して回折強度の変化をプロットした2次元的なロッギングカーブと言えます。CBED図形の強度分布には、電子線

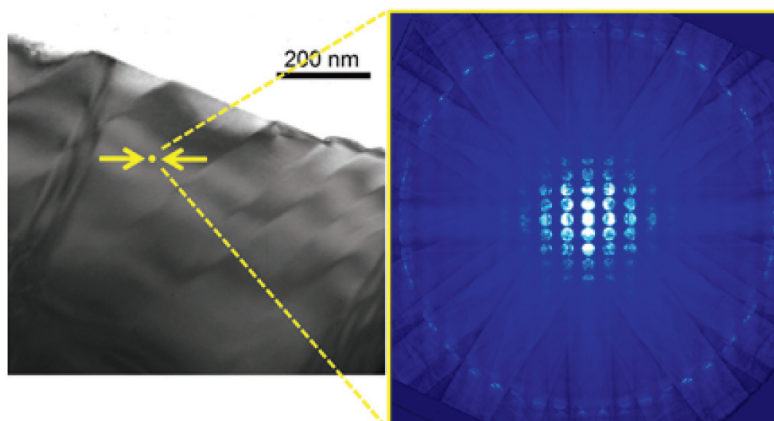


図1 BaTiO_3 の明視野透過電子顕微鏡 (TEM) 像および矢印で示した微小領域から得た収束電子回折 (CBED) 図形

の強い多重散乱効果と相まって、その結晶方位から見た結晶の対称性が反映されます。

SAD法では100 nmオーダーの比較的広い領域に電子線を照射するので、領域内の試料厚み変化、結晶方位変化、格子欠陥などの影響が避けられず、精確な方位合わせや対称性判別は困難です。これに対して、CBED法ではナノサイズの微小領域から回折強度が得られるのでこれらの影響を排除できます。

このため理論計算と定量的な比較が可能です。また、2次元回折強度分布の対称性を利用して精確な方位合わせができます。

3 CBED法の応用

以下ではCBED法のいくつかの応用について述べます。

3.1 結晶の対称性 (点群・空間群) 決定

CBED図形の強度分布には結晶の対称性が直接現れるので、これを利用して結晶の点群 (point group) および空間群 (space group) を決定することができます。晶帯軸入射のCBED図形に現れる対称性の模式図を図3に示します。例えば図2の SrTiO_3 [100] 入射CBED図形には、4mmの対称性 (4回回転対称および2種の鏡映対称) が現れています。

点群決定は、晶帯軸入射の図形に加えて、ある g 反射がBragg条件を満たすようわずかに傾斜した図形と、反対側の $-g$ 反射がBragg条件を満たす図形の3つをセットにして解析するのが標準的な方法です。詳しい説明は他の文献^{1,3,5,6)}に譲ります。X線回折・中性子回折では、一回散乱 (運動学的) 近似が成り立つため結晶の中心対称性の有無を判別できず、点群32個のうち11種のラウエ群しか判別できませんが、CBED法では電子線の多重散乱効果を利用して中心対称性の有無を判別し、点群32個すべてを決定できます。さらに運動学的消滅則から格子型を決定し、動力学的消滅則から空間群の候補を絞ることで、空間群230個のほとんどを決定できます。X線回折・中性子回折、特に粉末回折で空間群が決められないとき、CBED法を適用することで決定できる例が多くあります。

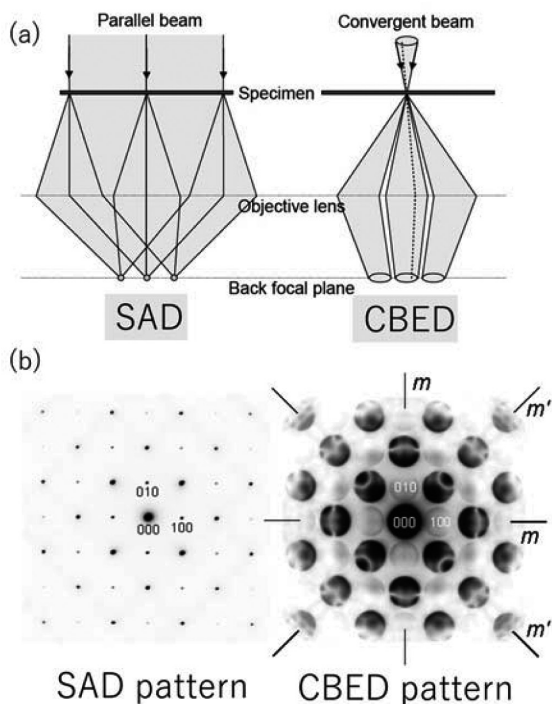


図2 (a) 制限視野電子回折 (SAD) 法とCBED法の光線図 (b) 加速電圧100 kVで撮影した SrTiO_3 [001] のSAD図形とCBED図形

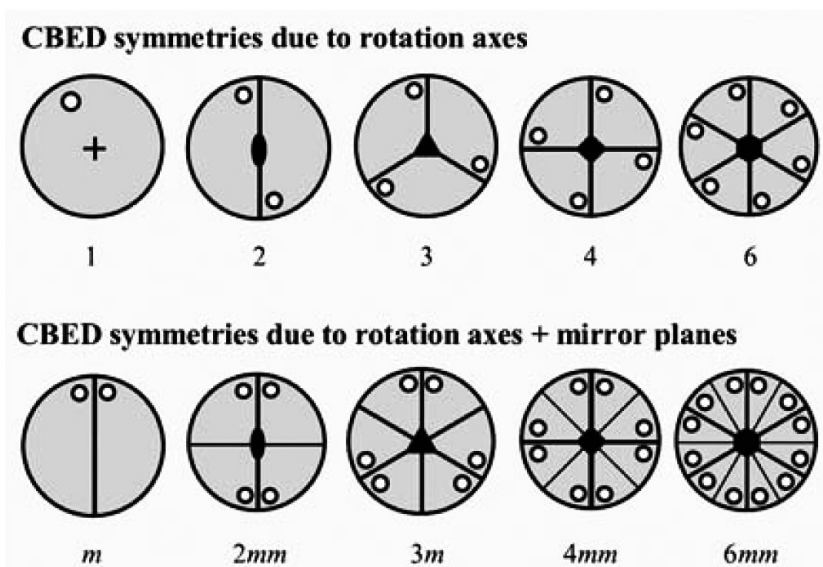


図3 CBED図形に現れる対称性

3.2 多重散乱シミュレーション：試料厚さの測定と結晶の極性方向の判別

電子線の多重散乱は、電子と試料との相互作用が、X線の 10^4 倍、中性子の 10^5 倍強いことから、微小領域から十分強い回折強度が得られる利点があります。一方で、強度計算のためには試料中でのシュレーディンガー方程式を解く必要があり、X線・中性子回折に比べて大きな計算量が必要になります。このような多重散乱計算を行うプログラムがいくつか公開されており、簡単に実行できます^{1,7,8)}。

多重散乱効果により、CBED図形の強度分布は試料の厚さに強く依存して変化します。図3に、多重散乱理論を用いた α -Fe [001] 入射CBED図形のシミュレーションの例を示します。シミュレーションにはわれわれのグループで開発したプログラムMBFIT^{7,8)}を用いました。実験とシミュレーションの比較により試料厚さを評価することができます。

また、微小な析出相などからCBED図形を得て、既知相の結晶構造を用いたシミュレーションと比較することで、相の同定に用いることができます。

多重散乱効果を利用すると、結晶の極性を判別できます^{9,10)}。すでに述べたように、運動学的回折が成り立つX線・中性子回折では極性判別はできません。図5に、ウルツ型構造をとりc軸方向に極性を持つAINの結晶構造の模式図とCBED図

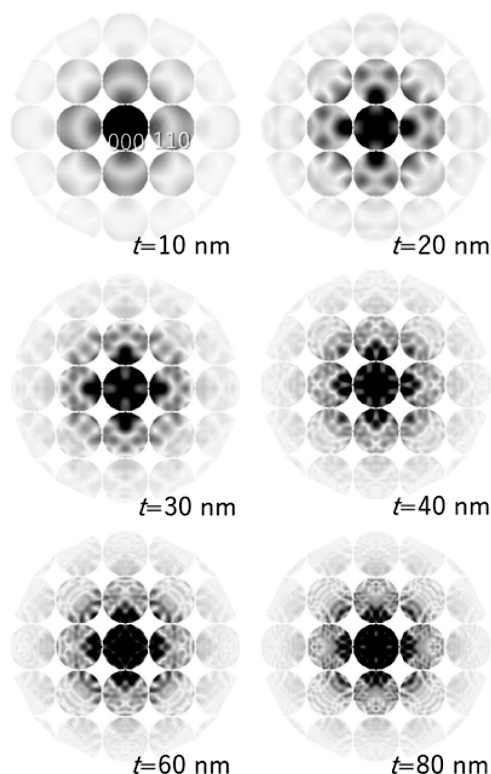


図4 異なる試料厚さ t に対する α -Feの[001]入射CBED図形の多重散乱（動力学的回折）シミュレーション

形のシミュレーションを示します。実験で得たCBED図形の強度分布とシミュレーションの比較によりc軸方向を一義的に決定できます。このような極性判別は、極性の方向が材料の物性に大きな影響を与えることがあり重要です。

3.3 定量解析：結晶構造・静電ポテンシャル分布解析

CBED図形の実験と多重散乱計算の比較について述べましたが、定量的な解析を行うことで、より多くの情報を引き出すことができます。X線回折で見ているものが結晶の電子密度分布、中性子回折で見ているものが核密度分布であるのに対し、電子回折はこれら2つの作る静電ポテンシャル分布を見ることが特徴です。

定量解析を行うためには、電子線の試料との非弾性散乱（プラズモン励起、内殻電子励起など）によるバックグラウンド強度が複雑な強度分布を作り、解析の妨げになります。これはエネルギーフィルターと呼ばれる装置を備えた透過電子顕微鏡を用いることで、このような非弾性散乱バックグラウンドを除去してCBED図形を得ることができます。特に、TEMのコラム内にオメガ型などのエネルギーフィルターを備えた、インコラムタイプのエネルギーフィルターでは、放射光X線回折に匹敵するような高散乱角の回折強度まで2次元強度分布として取得することが可能です⁷⁾。

図6に、CBED図形の回折強度分布の定量解析の流れを模式的に示します^{1,7)}。まずエネルギーフィルターを用いて非弾性散乱バックグラウンドを除去したCBED図形を得ます。このデータから各反射の回折強度データを取り出します。次に原子位置・原子変位パラメーターなどの結晶構造パラメーターを含む結晶構造モデルを用いて、多重散乱計算による強度シミュレーションを行って、実験で得た回折強度データと比較します。比較には、X線結晶構造解析でも用いられる非

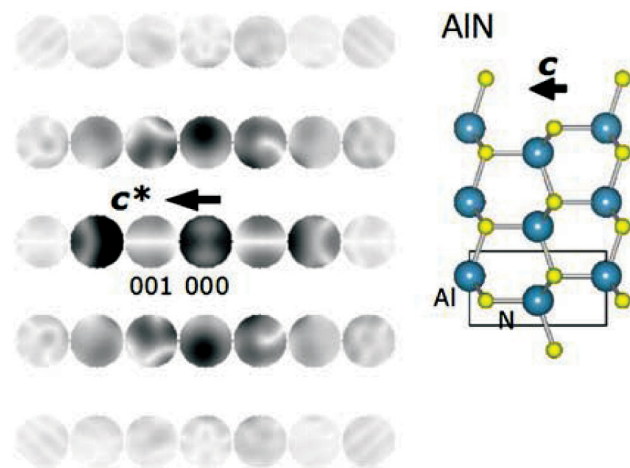


図5 ウルツ型構造を持つAINの[100] (= $2\bar{1}\bar{1}0$) 方位から見た結晶構造とCBED図形

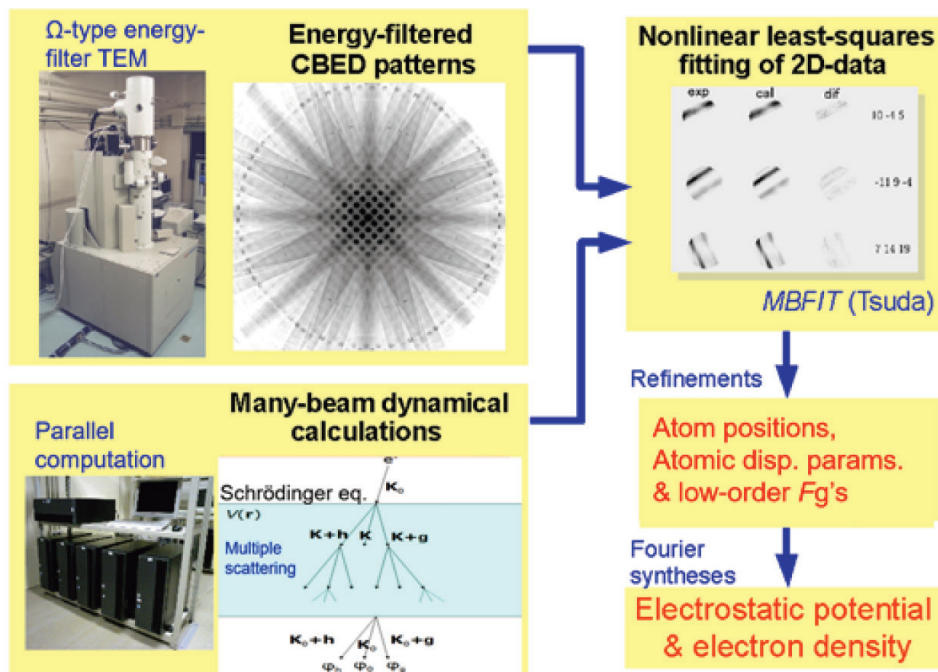


図6 CBED図形の回折強度分布の定量解析の流れ

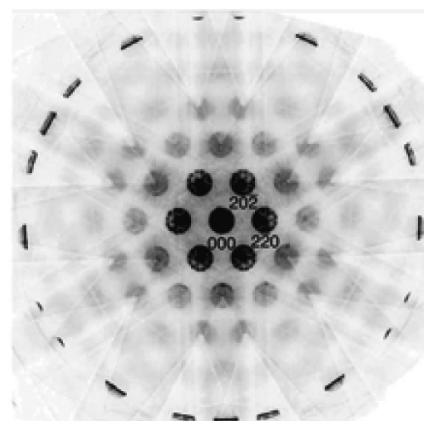
線形最小二乗法に基づいて定量比較を行い、計算が実験を最もよく再現するように結晶構造パラメータの値を決定します。最終的に、得られたパラメータを用いて、結晶の単位胞内の静電ポテンシャル分布や電子密度分布を求めることができます。

図7にSi結晶を用いた解析例を示します¹¹⁾。Siのエネルギーフィルター [111] CBED図形と、各反射の回折強度分布を取り出して多重散乱計算と比較したものです。実験の強度が多重散乱計算で良く再現されていることがわかります。

解析で得られた原子変位パラメータと低次結晶構造因子の値から求めたSiの電子密度分布および静電ポテンシャルを可視化したものを図8に示します¹¹⁾。電子密度 $0.5e/\text{\AA}^3$ の位置(等電子密度面)に静電ポテンシャルの値をカラー表示してあります。Si原子はダイヤモンド構造をとり、隣接原子間をつなぐ sp^3 共有結合電子が可視化されています。また共有結合電子の位置は赤色で静電ポテンシャルが低下し、原子位置は青色で静電ポテンシャルが上昇していることが見て取れます。これは、原子から結合電子位置への電荷移動を示しています。このように、CBED図形の定量解析により結晶の静電ポテンシャルから結合電子の情報まで得ることができます。

3.4 局所構造の空間的揺らぎの解析：STEM-CBED法

これまで述べたように、CBED法では、X線・中性子回折では得られないナノ領域の局所構造を調べることができます。さらに、CBED法を走査透過電子顕微鏡法(Scanning



exp.	cal.	dif.	hkl	exp.	cal.	dif.	hkl	exp.	cal.	dif.	hkl
			2-20				0-2-2				2-0-2
			-2-20				1-9-9				9-9-1
			-9-9-1				5-5-11				-5-11-5
			-7-3-11				3-7-11				11-3-7
			11-7-3				7-11-3				3-11-7

図7 SiのエネルギーフィルターCBED図形および各回折ディスク強度分布の理論計算との比較¹¹⁾

transmission electron microscopy：STEM) と組み合わせたSTEM-CBED法と呼ばれる方法を用いると、局所構造の空間分布を調べることができます¹²⁾。STEM-CBED法の模式図を

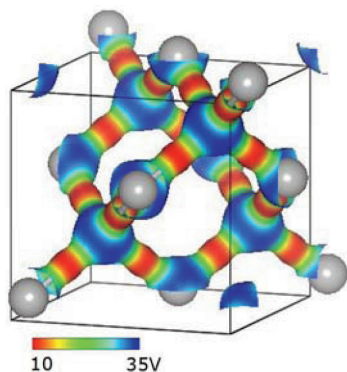


図8 CBED図形の定量解析で得られたSiの電子密度分布 ($0.5\text{e}/\text{\AA}^3$ 等電子密度面) 上に静電ポテンシャルの値をカラー表示したもの

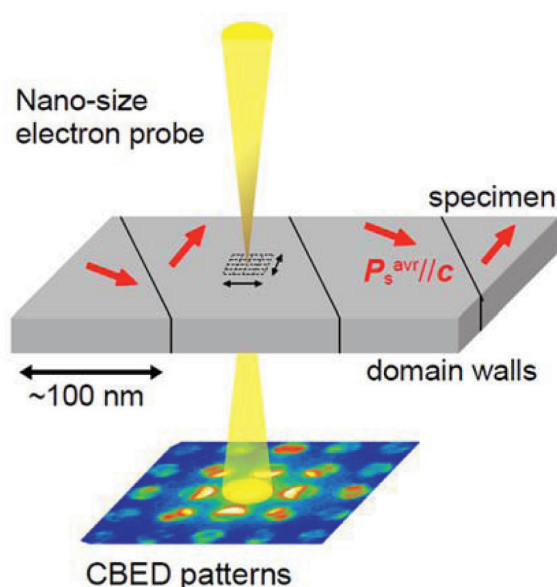


図9 STEM-CBED法の模式図¹²⁾

図9に示します。1 nm程度の電子プローブ位置を系統的にスキャンして各位置ごとにCBED図形を取得することで、各位置ごとの局所構造情報を得ます。

この方法で強誘電体 BaTiO_3 の局所構造の揺らぎを調べた例について簡単に述べます。 BaTiO_3 はペロブスカイト型構造を持つ典型的な強誘電体で、積層セラミックキャパシタなど産業的にも幅広い応用があります。高温相の常誘電立方晶相から低温の3つの強誘電相(正方晶、直方晶(斜方晶)、菱面体晶)へと構造相転移を起こすことがよく知られています。X線・中性子回折による平均構造の結晶構造解析では、例えば室温相は強誘電正方晶相で、TiとOイオンのc軸方向への変位(図10)により強誘電性を示すと報告されていますが、STEM-CBED法で調べたところ、実はナノスケールの局所構造は平均構造と異なっていることが見いだされました¹²⁾。

STEM-CBED法で得たCBED図形から、試料上のプロー

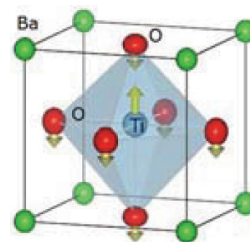


図10 ペロブスカイト型強誘電体 BaTiO_3 の強誘電正方晶相の結晶構造

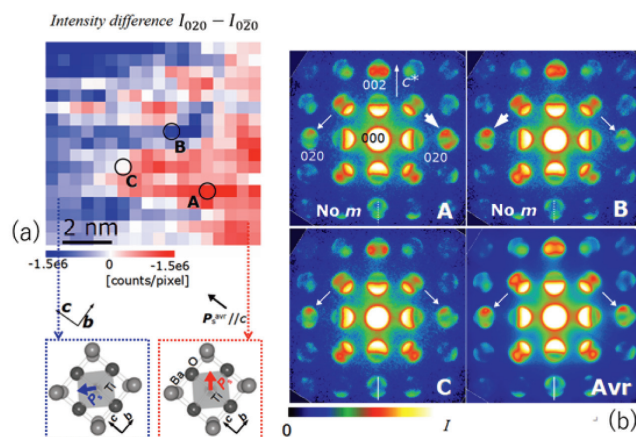


図11 STEM-CBEDマップおよびマップの位置A,B,Cで得たCBED図形¹²⁾

ブ位置ごとに020反射と0-20反射の強度差をプロットしたものが図11 (a) です¹²⁾。強度差の大きさ・正負をカラーで示しています。図11 (a) 中の位置A, B, Cから得られたCBED図形を図11 (b) にそれぞれ示します。結晶が正方晶対称性を持っていれば020反射と0-20反射は対称性で等価になり同じ強度を示すはずですが、図11 (b) の位置A, BのCBED図形では大きな強度差があり、正方晶対称性が破れています。このCBED図形の対称性の破れは、局所構造が(最低温相の)菱面体対称構造をとると考えると説明できます。また、図11 (a) のマップでは、ナノスケールで場所ごとに強度差が変化していることがわかります。多重散乱シミュレーションとの比較から、マップの赤い色の領域と青い色の領域では、それぞれ分極の方向の異なる菱面体対称構造が存在していることが結論されました。菱面体対称構造の模式図を図中に示しました。このような局所構造は、エントロピーなど巨視的な物理量と深く関連していることが指摘されています¹²⁾。

図11 (b) でAvrと書かれたCBED図形は、図11 (a) の約10 nm×10 nmの領域のCBED図形を平均して得られたもので、興味深いことに正方晶に近い対称性を示しています。これは、菱面体対称の局所構造を空間平均することで、平均構造としてX線・中性子回折で報告されている正方晶対称性が

現れることに対応します。

STEM-CBEDデータの解析はまだ定性的な段階ですが、今後、多重散乱効果を利用して試料の深さ方向の情報を得て、STEM-CBEDの2次元スキャンと組み合わせることで、定量的な3次元ナノ局所構造解析法を実現すべく開発に取り組んでいます。

4 終わりに

CBED法について紹介しました。この他にも、CBED法を用いた格子定数・格子歪み分布の測定^{1,13,14}、格子欠陥(積層欠陥・転位など)の同定^{1,15}などが可能です。

鉄鋼を含む金属材料へのCBED法の適用は、1980年代に英国Bristol大のSteedsらのグループによる報告があります。Feの各相、Laves相、 χ 相等多数の合金相から複数の入射方位で撮影されたCBED図形が、相同定に使えるような“ATLAS”としてまとめられています¹⁶。現在では、エネルギーフィルター、収差補正装置など実験装置の進展と計算機の高速化に加えて、急速に進化している機械学習など情報科学手法を利用することで、金属材料の微小相の同定や局所構造解析など、より簡便かつ高速に行えるようになると期待できます。

本稿で紹介した内容は、東北大学多元物質科学研究所田中通義名誉教授、寺内正己教授を初めとする多くの方々との共同研究によるものです。図5, 8, 10, 11の作図には結晶構造可視化プログラムVESTA¹⁷を使用しました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 田中通義, 寺内正己, 津田健治: やさしい電子回折と初等結晶学-電子回折図形の指数付け, 収束電子回折の使い方-改訂新版, 共立出版, (2014)
- 2) 津田健治: ナノ材料解析の実際, 米澤徹/朝倉清高/幾原雄一・編著(分担執筆), 講談社サイエンティフィク, (2016)
- 3) 田中通義: 電子回折・電子分光(実験物理学講座), 三宅静雄編, 共立出版, (1991), 483.
- 4) 津田健治: 第5版実験化学講座11巻: 物質の構造Ⅲ回折, 日本化学会編, 丸善(分担執筆, 9.1章), (2006)
- 5) M.Tanaka and K.Tsuda: Convergent-beam electron diffraction, J.Electron Microsc., 60 (2011), S245.
- 6) International Tables for Crystallography, Vol.B, 2nd online ed., section 2.5.3 (International Union of Crystallography, Chester, 2010), 307.
- 7) K.Tsuda and M.Tanaka: Acta Cryst., A55 (1999), 939.
- 8) MBFIT (K.Tsuda): <http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/terauchi/personal/tsuda/mbfit.html>
- 9) M.Adachi, M.Takasugi, D.Morikawa, K.Tsuda, A.Tanaka and H.Fukuyama: Appl. Phys. Express, 5 (2012), 101001.
- 10) M.Adachi, K.Tsuda, M.Sugiyama, J.Iida, A.Tanaka and H.Fukuyama: Appl. Phys. Express, 6 (2013), 091001.
- 11) Y.Ogata, K.Tsuda and M.Tanaka: Acta Cryst., A64 (2008), 587.
- 12) K.Tsuda, A.Yasuhara and M.Tanaka: Appl. Phys. Lett., 103 (2013), 082908-1-4.
- 13) S.Krämer, J.Mayer, C.Witt, A.Weickenmeier and M.Rühle: Ultramicrosc., 81 (2000), 245.
- 14) T.Akaogi, K.Tsuda, M.Terauchi and M.Tanaka: J. Electron Microsc., 53 (2004), 593.
- 15) M.Tanaka, M.Terauchi and T.Kaneyama: J.Electron Microsc., 40 (1991), 211.
- 16) J.Steeds and J.Mansfield: Convergent Beam Electron Diffraction of Alloy Phases, Adam Hilger, Ltd, Bristol, U.K., (1984)
- 17) K.Momma and F.Izumi: J. Appl. Cryst., 44 (2011), 1272.

(2017年12月18日受付)