

オンゲストロームビーム電子回折法による 金属ガラスの局所構造解析

東北大学 原子分子材料科学高等研究機構

平田 秋彦、 陳 明偉



共同研究者:

Pengfei Guan,¹ 藤田 武志,¹ 弘津 禎彦,² 井上 明久,³
Alain Reza Yavari,^{1,4} 桜井 利夫,³

1. WPI-AIMR, Tohoku University

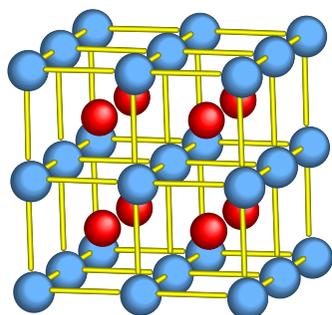
2. ISIR, Osaka University, Osaka 567-0047, Japan

3. IMR, Tohoku University

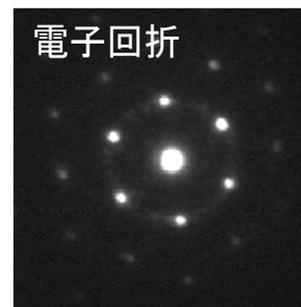
4. Euronano, SIMAP -CNRS, Institut National Polytechnique de Grenoble

はじめに ～結晶とアモルファス～

結晶構造

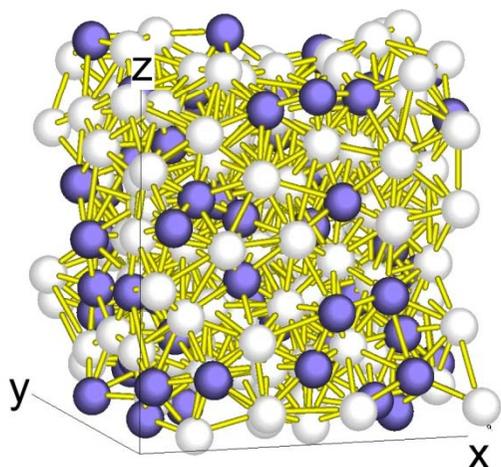


- ・並進対称性
- ・単位胞

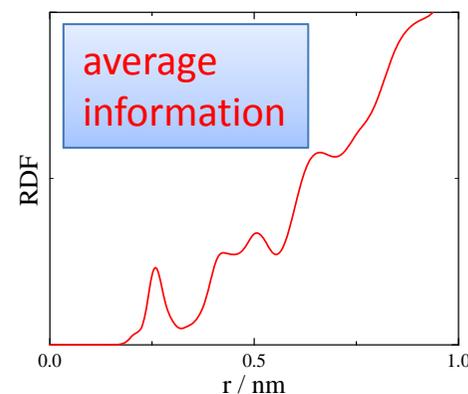
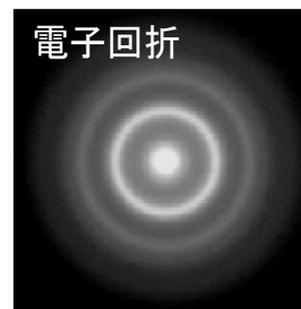


単位胞内の原子配列が一旦決まれば、
全構造が自動的に決定する。

アモルファス構造



- ・並進対称性なし
- ・単位胞なし



並進対称性が無いことから、全体の構造を決定することは事実上不可能。(平均的な構造情報のみ)

アモルファス構造の正しい理解 → 平均情報 + 局所情報

アモルファス材料のナノビーム電子回折に関する 従来の結果

SiO₂ glass

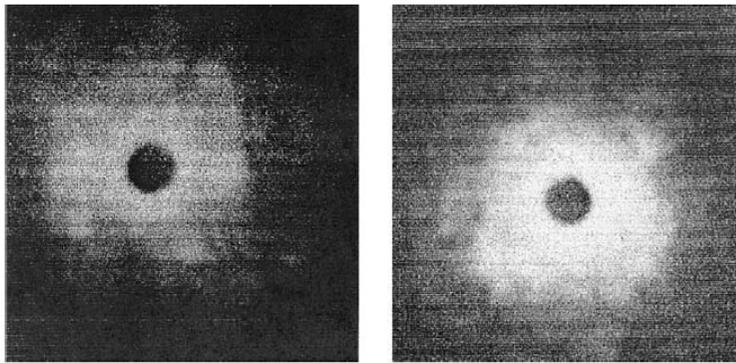


Fig. 2. END patterns of a-SiO₂, in-focus, recorded with a TV-VCR system.

J.M. Cowley, *Ultramicroscopy* 90, 197 (2002).

Fe-based metallic glass

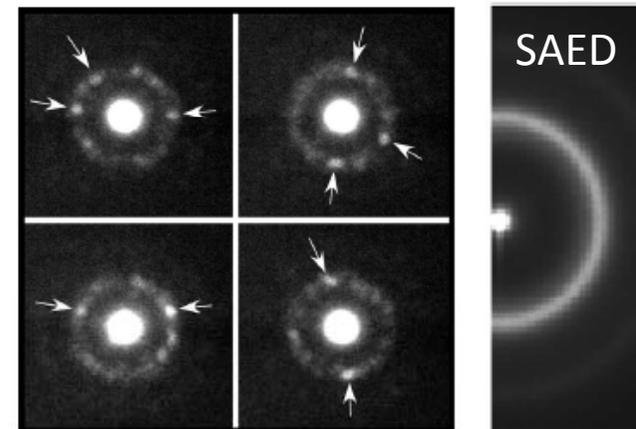


FIG. 6. Typical NBED patterns captured from the as-quenched specimen. The diffraction spots with strong intensity are frequently observed just on the first halo ring.

A. Hirata et al., *Phys. Rev. B* 78, 144205 (2008).

通常の TEM/STEM (beam diameter 1 nm)

=> オーバーラップのない明瞭なパターンを撮影するのは困難

オングストロームビーム電子回折

電子線回折に寄与する体積の極小化



1. ビームを準平行に保ちながら可能な限り極小化

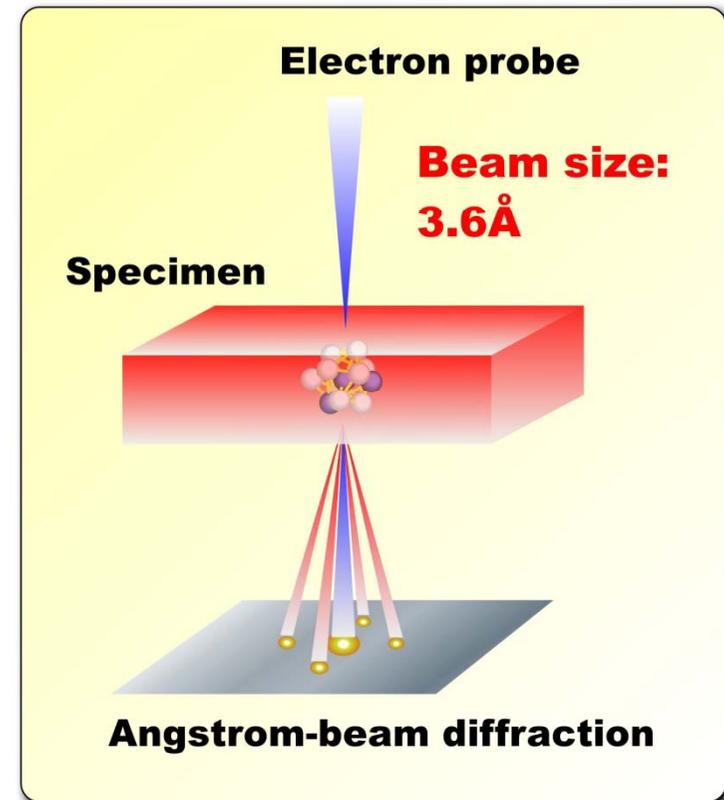
=> ビームサイズ: 3.6 \AA (収差補正STEM)

2. 薄い試料を用い、場所を確認しながら、
試料厚さの見積り

=> 厚さ 3-5 nm (ナノビームEELS)

+

第一原理MDによる構造モデル構築



JEOL JEM-2100F 球面収差補正TEM/STEM



STEM

プローブ収差補正器
(CEOS hexapole)

特注5 μm 集束絞り

イメージ収差補正器
(CEOS hexapole)

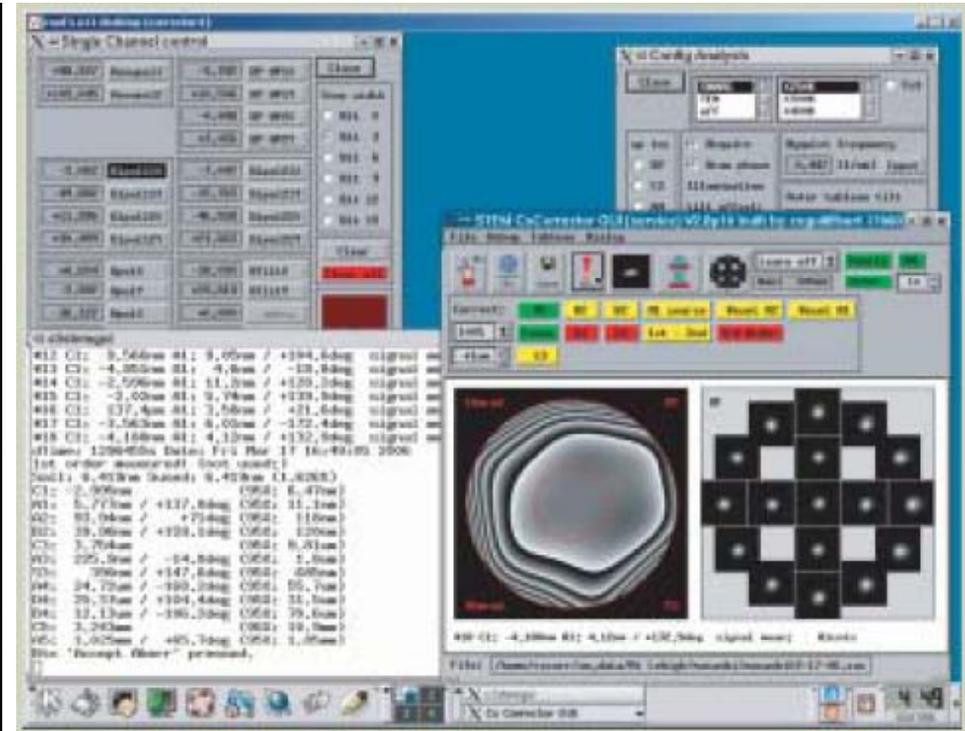
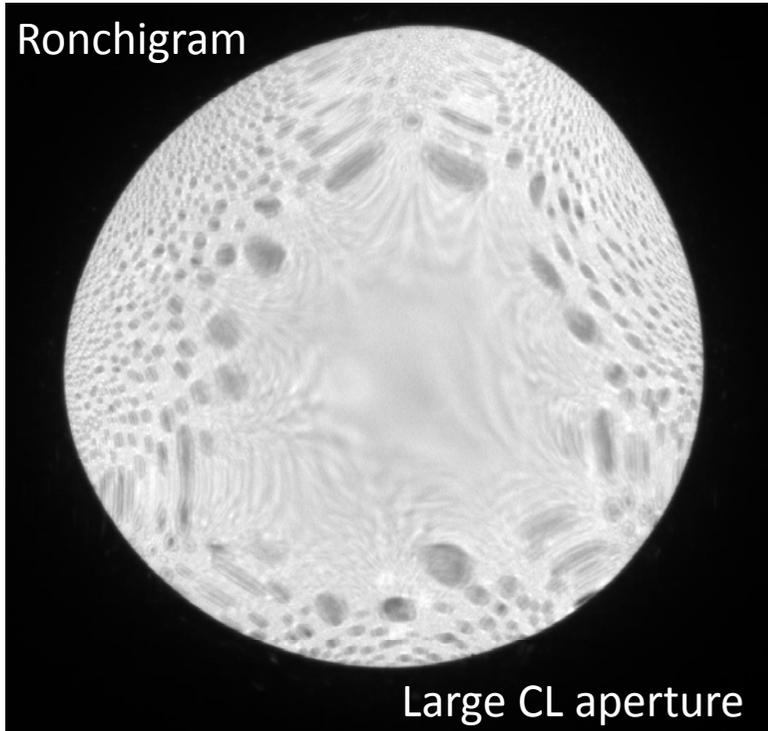
TEM

EELS

電子線エネルギー
損失分光

ビーム調整と装置パラメータの決定

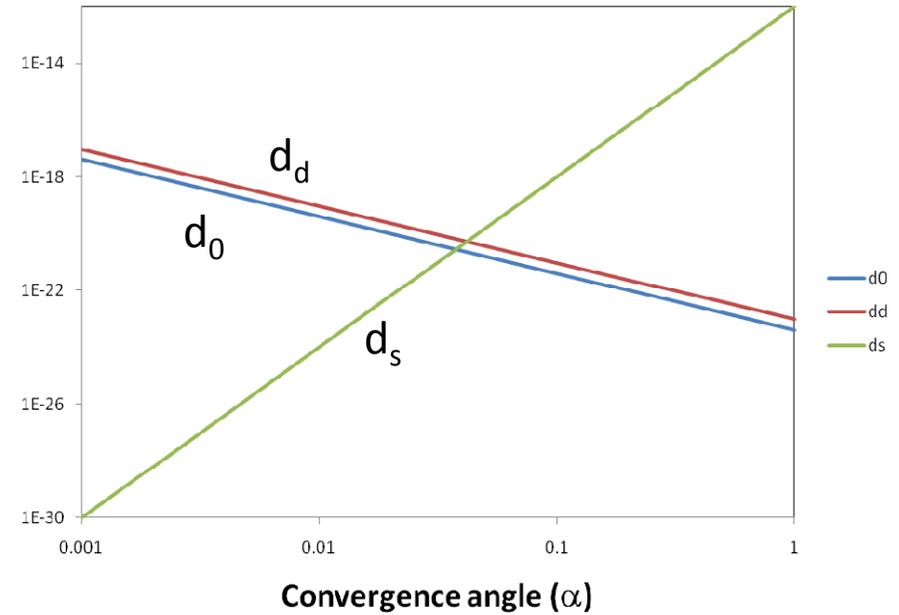
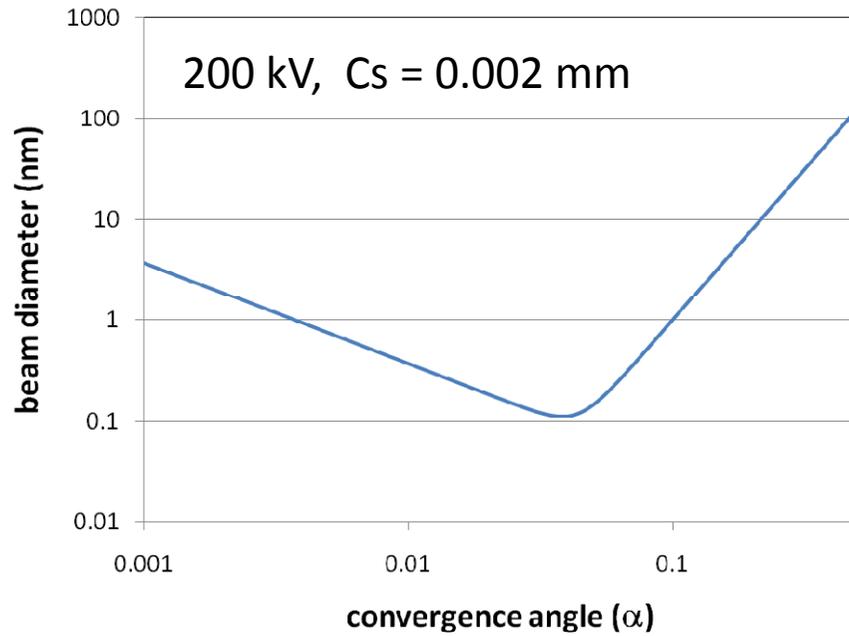
Ronchigram



非点収差、コマ収差、球面収差等の補正

オングストロームレベルまで正確にビームを絞りこむことが可能

ビームサイズを決定する因子



Beam diameter :

$$d^2 = d_0^2 + d_d^2 + d_s^2 (+ d_c^2 + d_f^2)$$

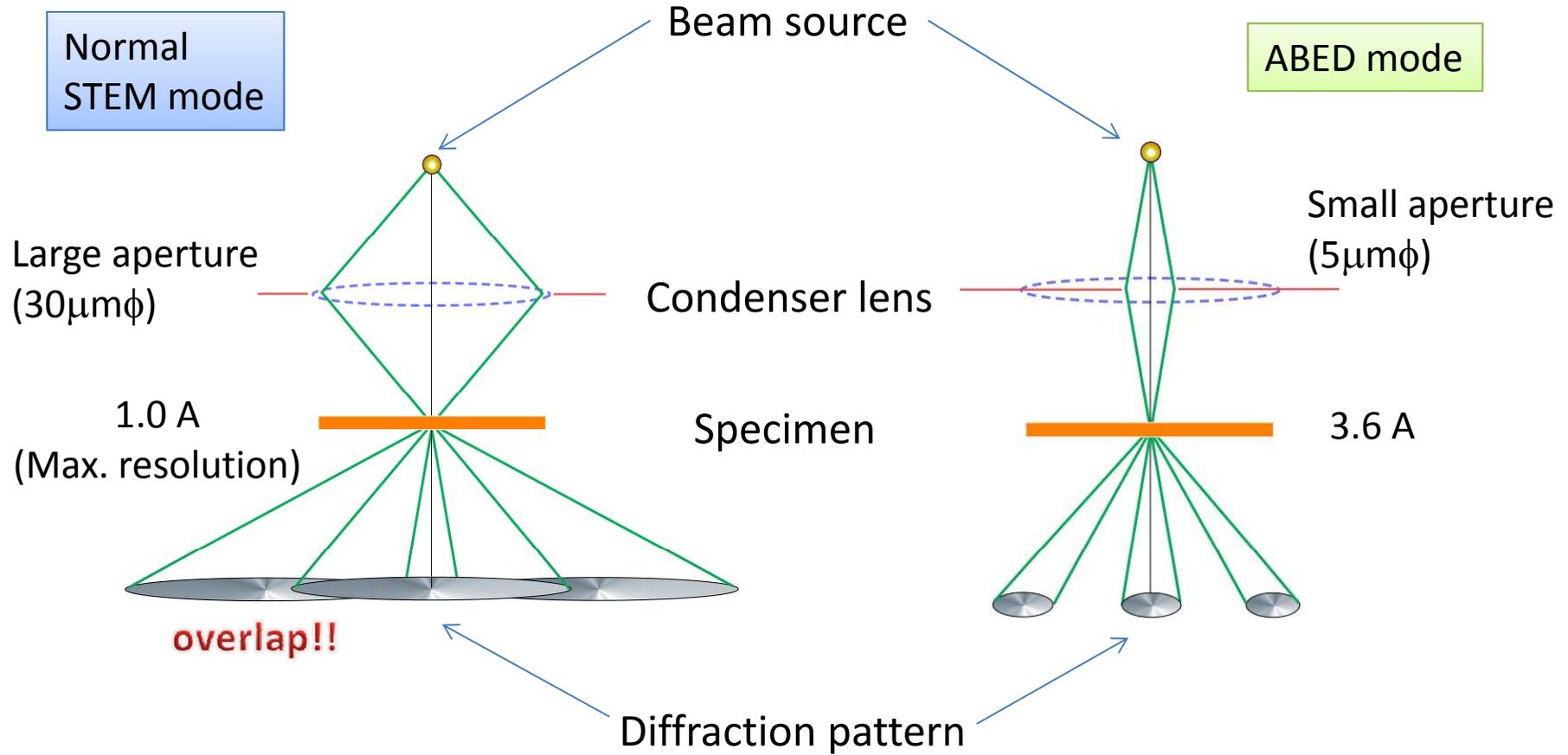
d_0 => 電流値および輝度

d_d => 回折収差

d_s => 球面収差

各パラメータが決まれば、ビーム径は集束角に依存

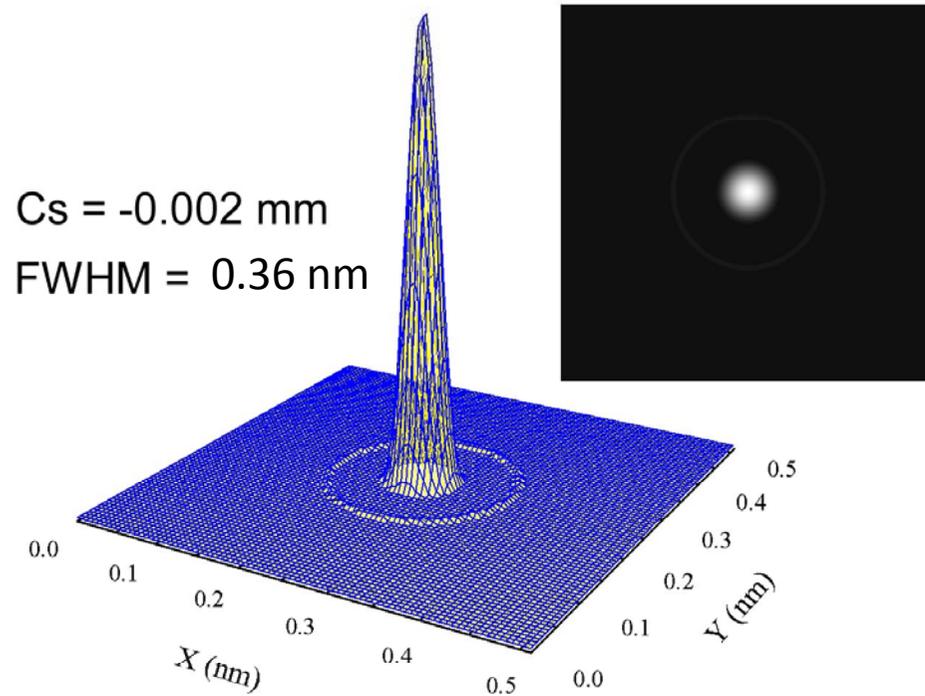
STEMモードにおける光路図



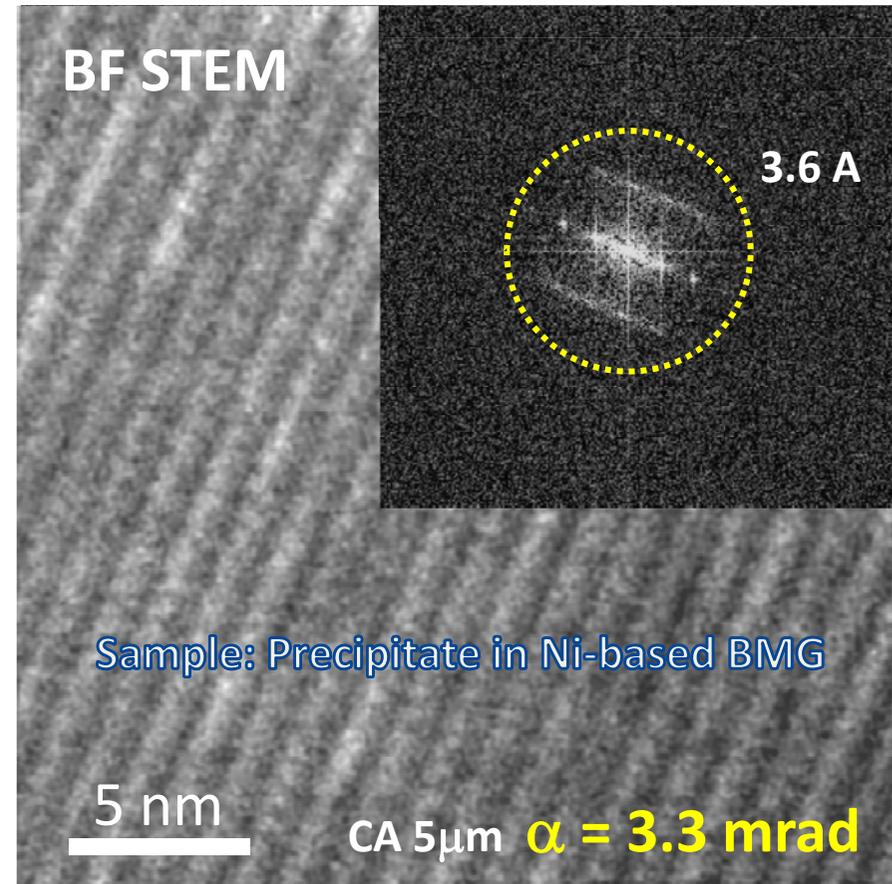
分離した回折パターンを観察するには小さい集束絞りが必要

オングストローム電子線プローブのサイズの見積り

Calculation

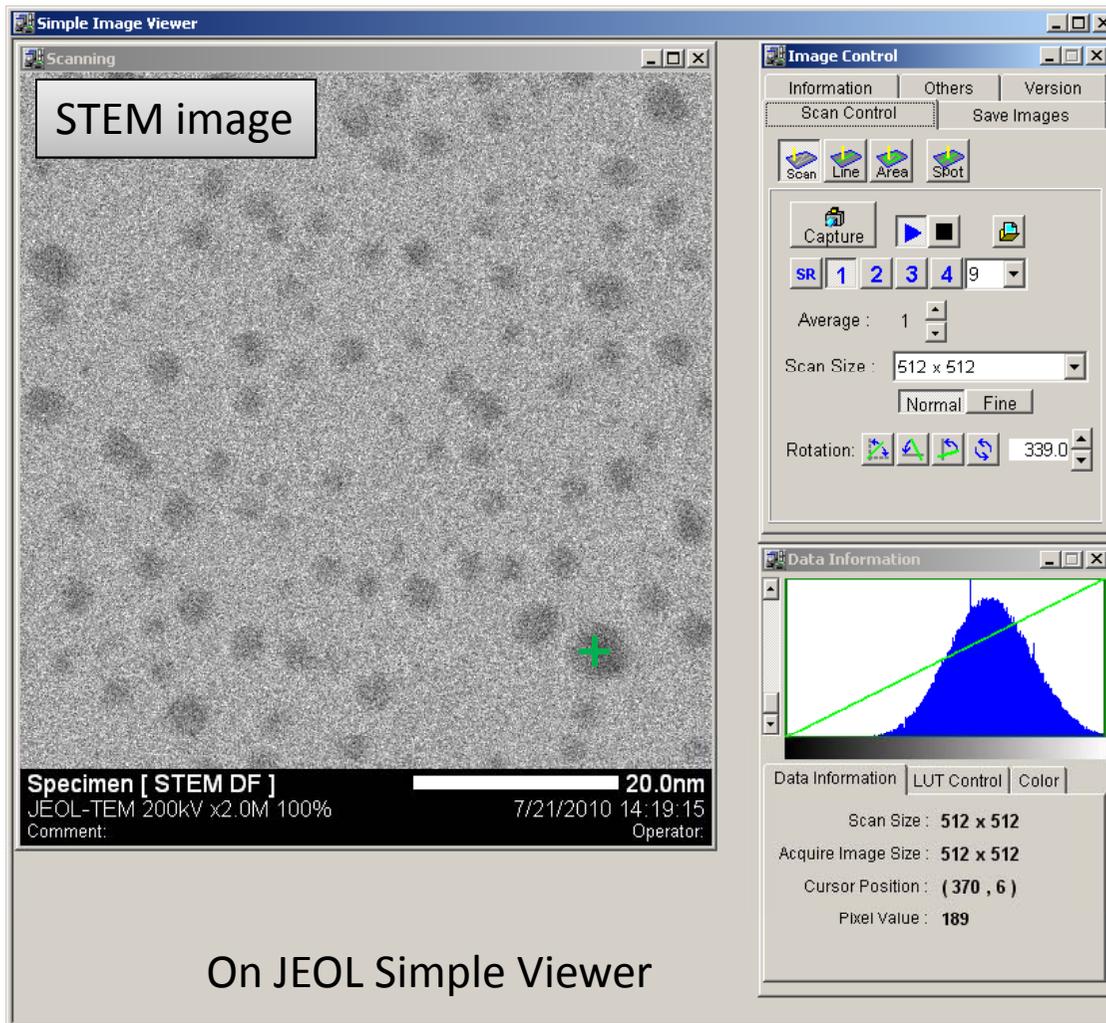


Experiment

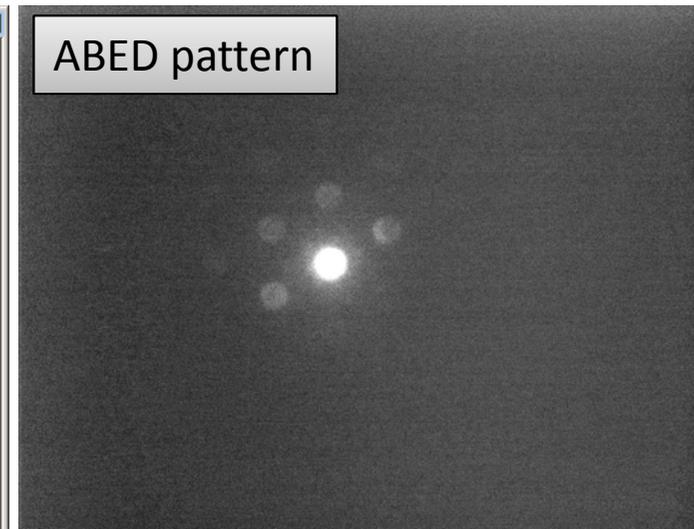


このプローブで得た像の分解能 約3.6 Å
=> ビーム径が約 3.6 Å.

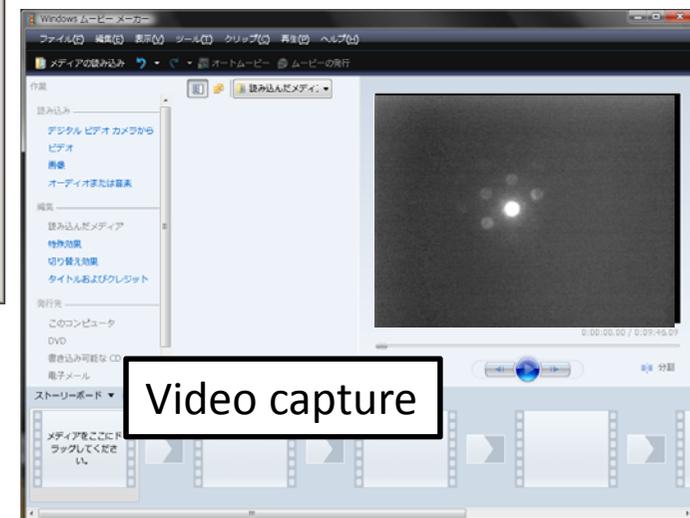
電子回折パターンの撮影



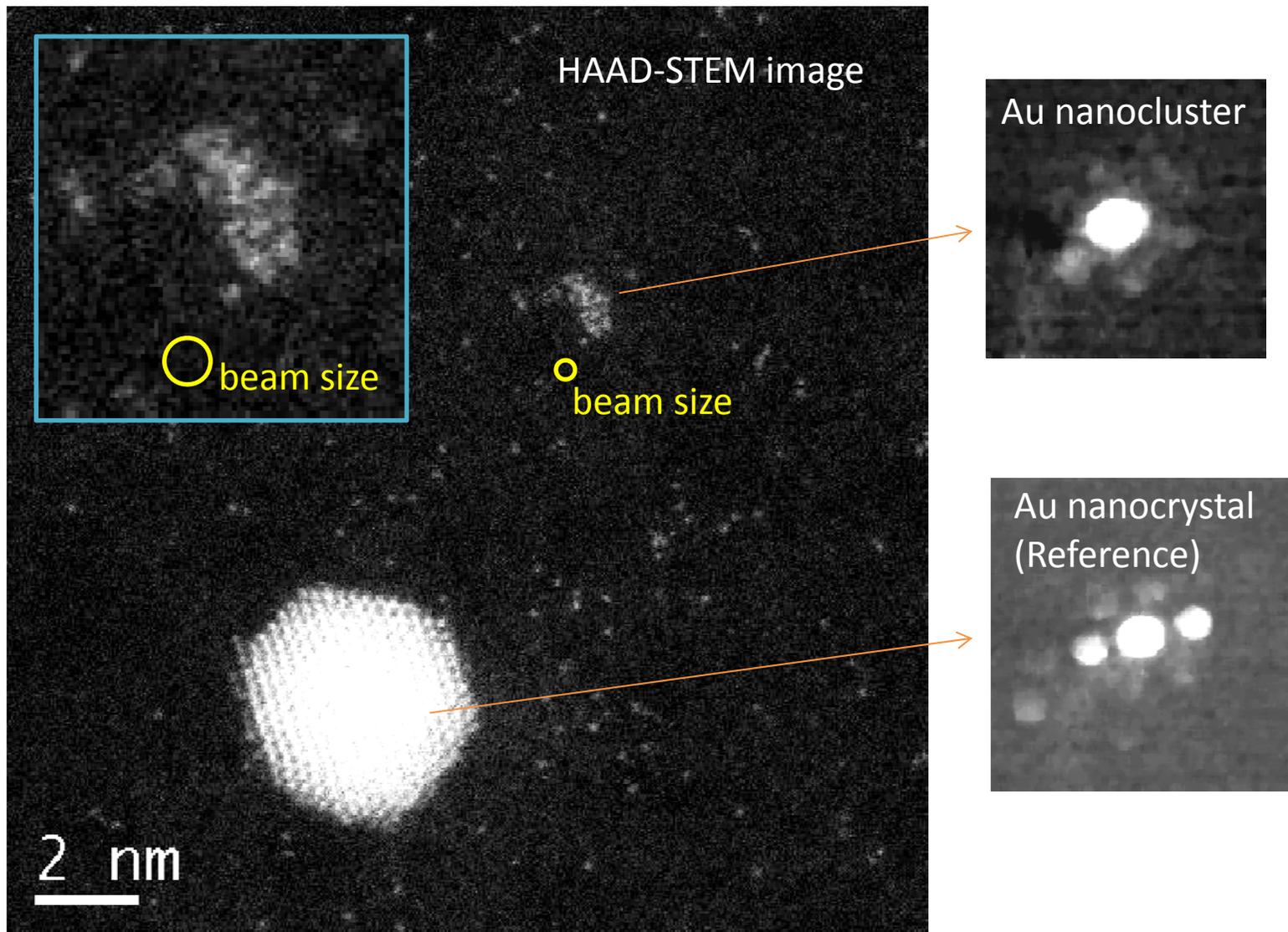
イメージを見ながら、任意の場所から電子回折パターンを取得することができる。



On Digital Micrograph

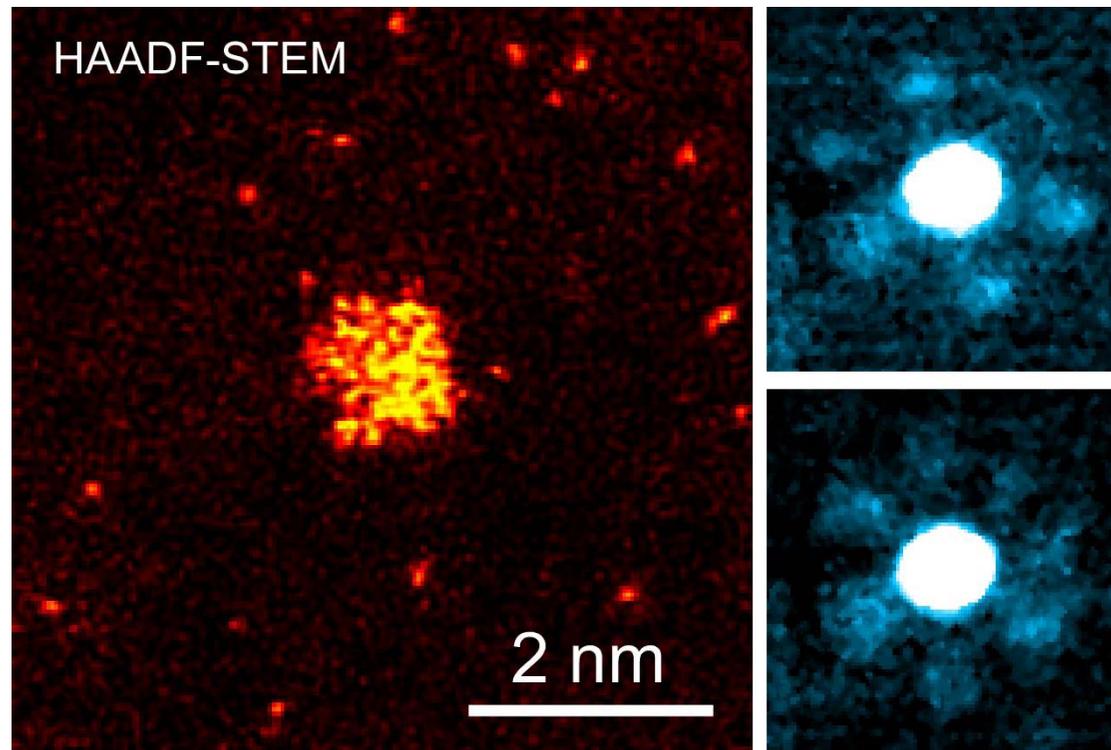


金クラスターからのABEDパターン



10原子程度の金クラスターから明瞭な回折パターンが得られる

金クラスターからのABEDパターン2

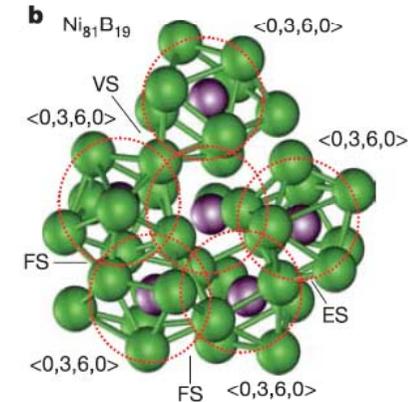


極微細双晶の各領域からの回折パターンが得られる

金属ガラスの構造

金属ガラスにおける短範囲秩序、中範囲秩序構造

金属ガラス構造は、**X線回折**や**中性子線回折**等の実験手法による**平均構造情報**を基に、**RMC**や**MD**などの計算的手法を併用することで、その3次元構造が議論されてきた。



Sheng *et al.*, Nature 439, 419 (2006).

電子線で解決できる課題

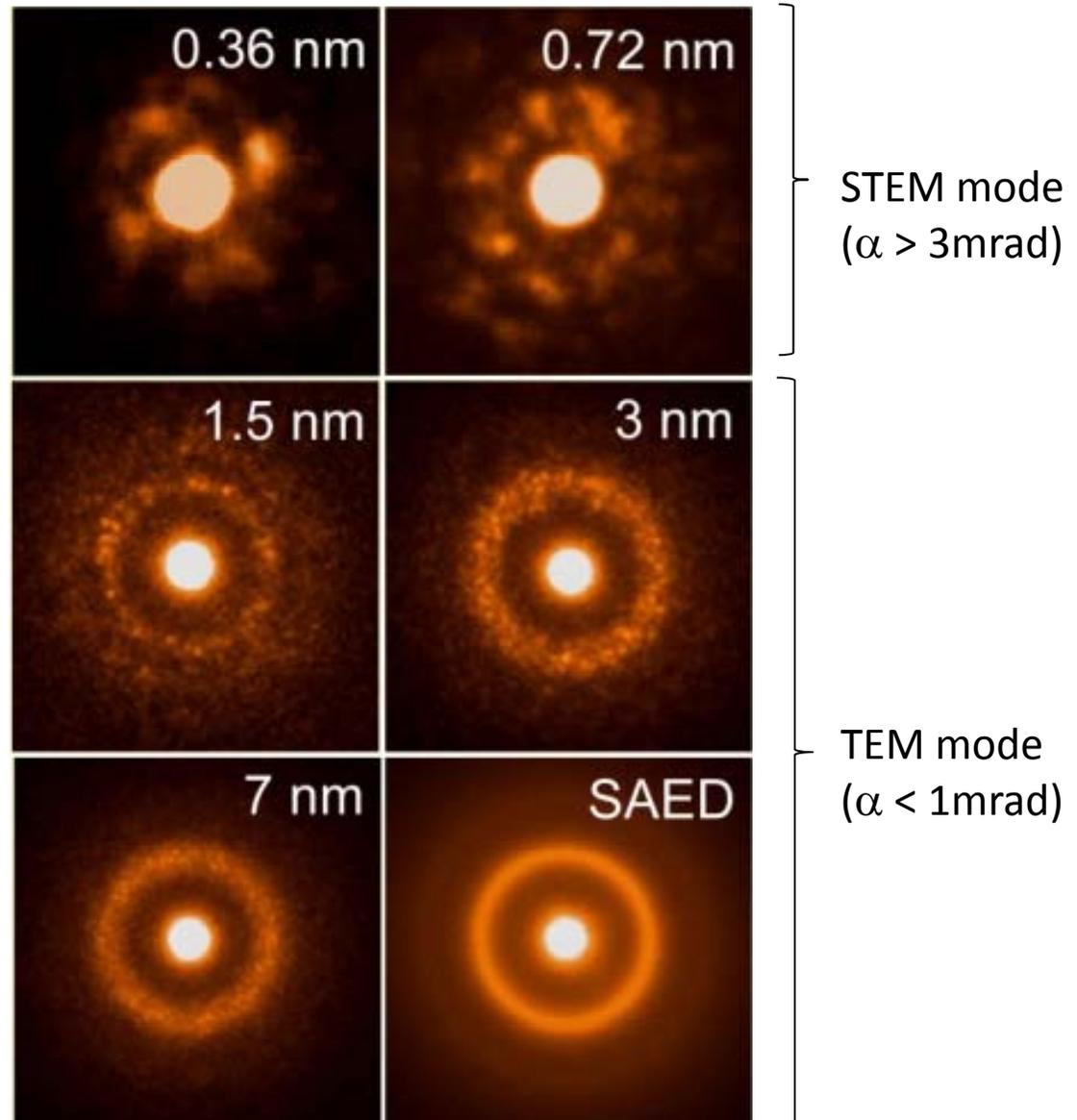
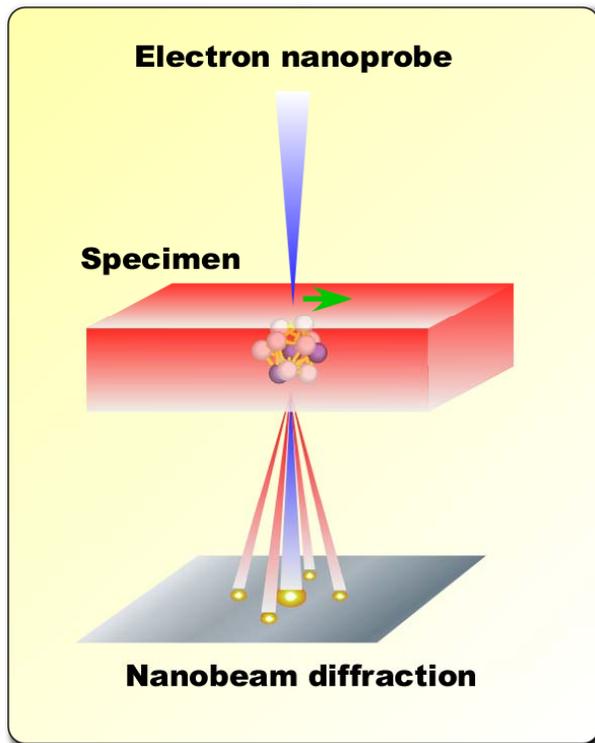
- ✓ 短範囲・中範囲秩序構造の直接観察、構造評価
- ✓ 中範囲秩序構造の広がりを見積もり
- ✓ 空間的不均一構造の検出

実験 : Angstrom beam electron diffraction

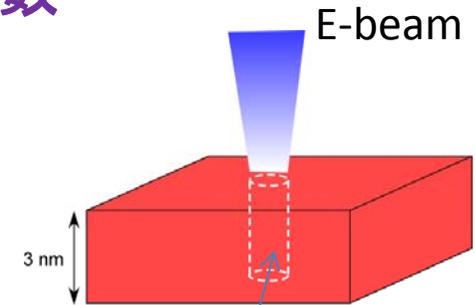
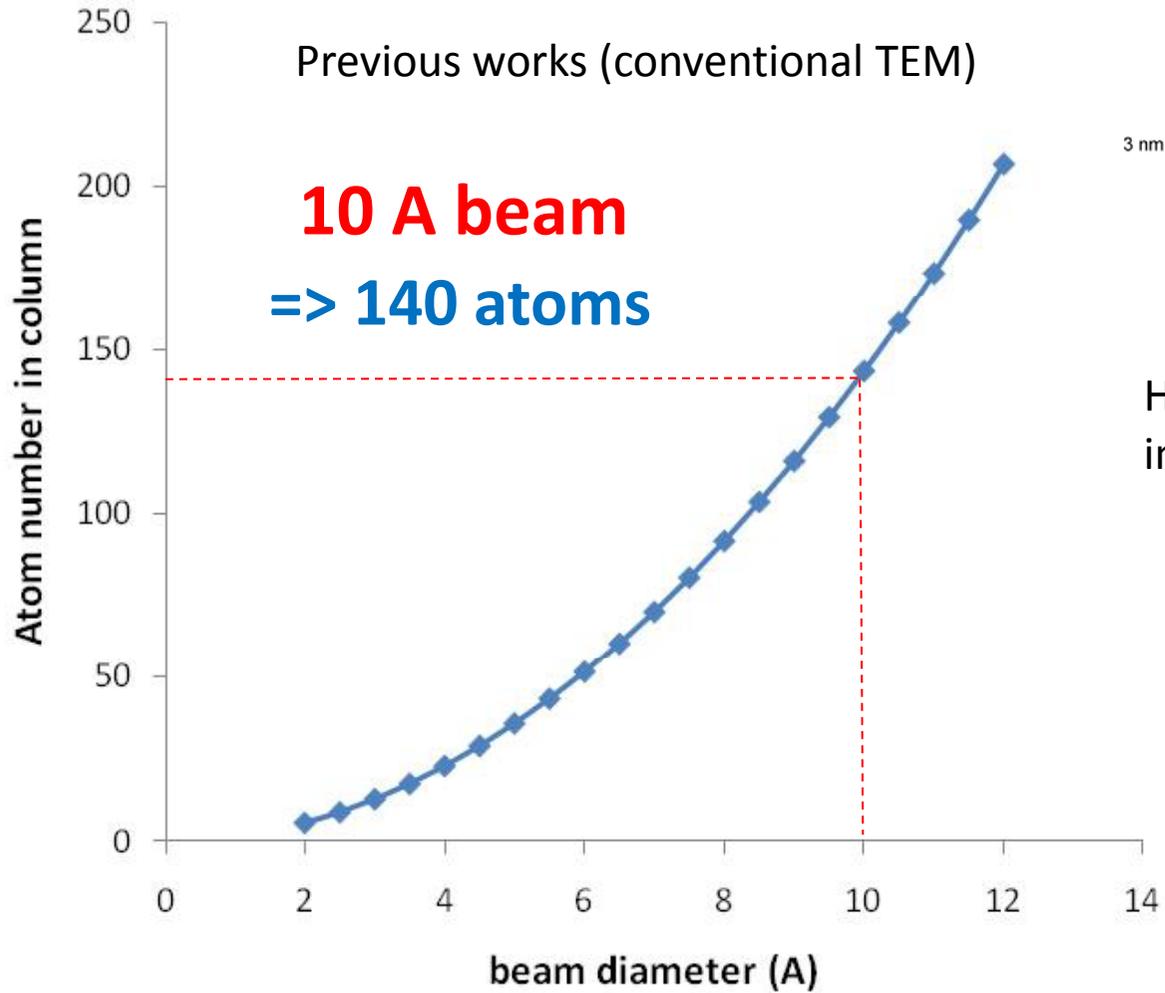
計算 : *Ab-initio* MD simulation

様々なサイズの電子線プローブで得た回折パターン

Specimen:
ZrNi metallic glass

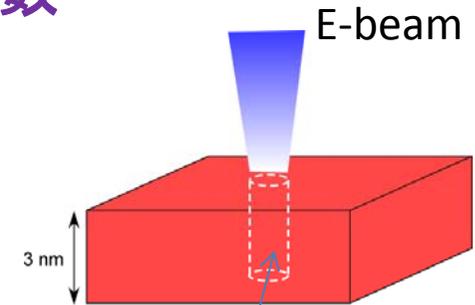
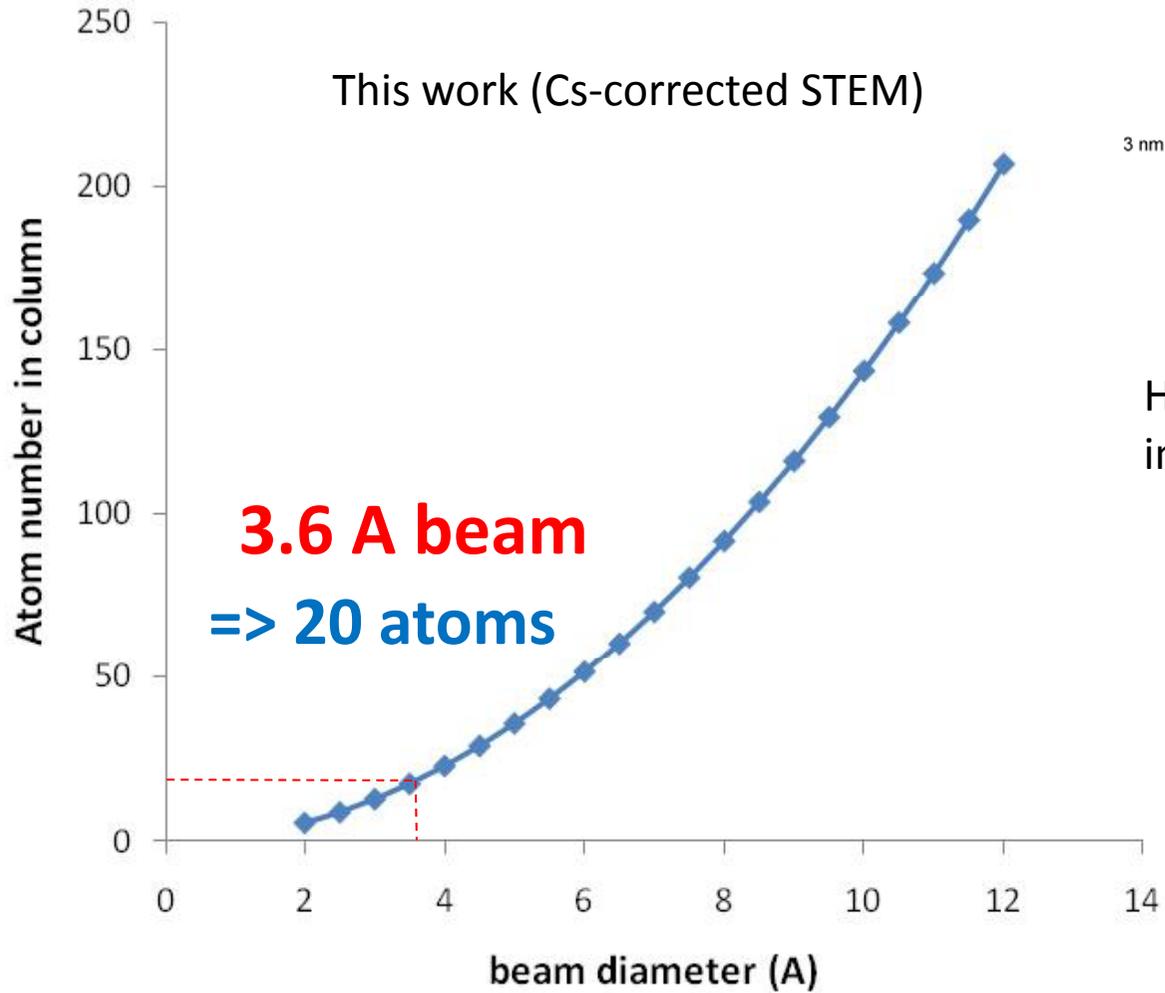


ビームサイズとカラム中の原子数



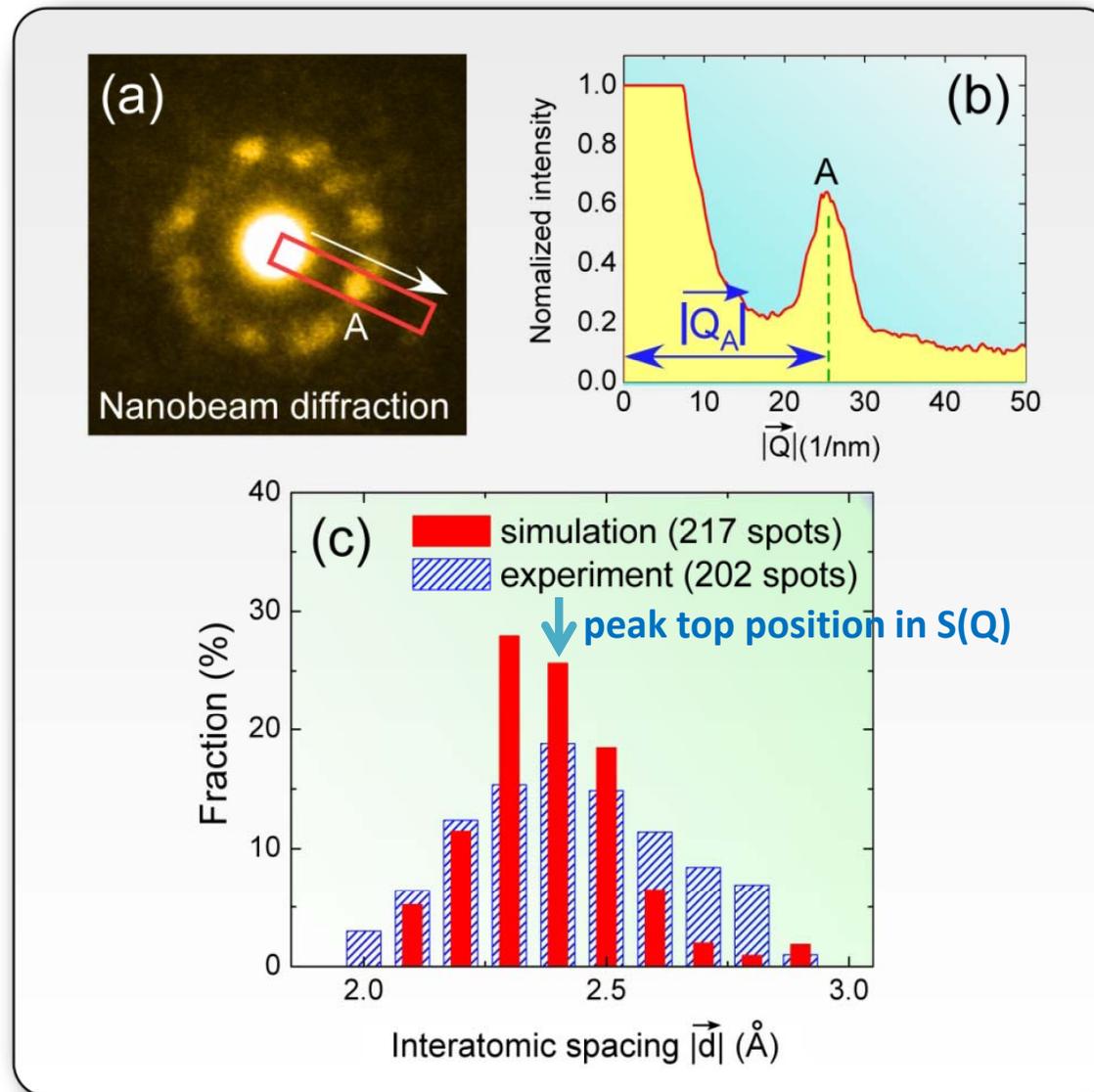
How many atoms are in this column ?

ビームサイズとカラム中の原子数



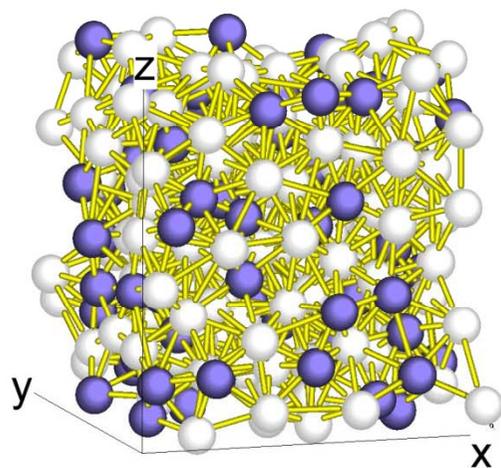
How many atoms are in this column ?

電子回折スポット位置の統計解析

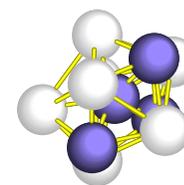
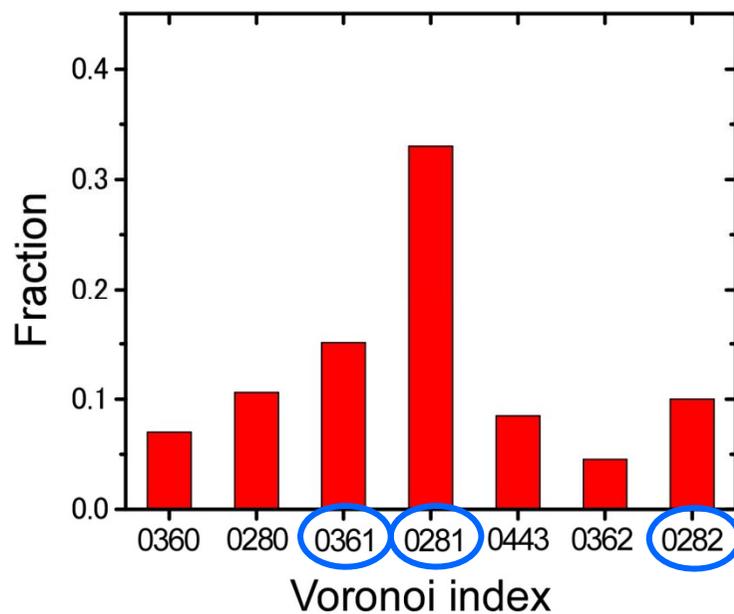
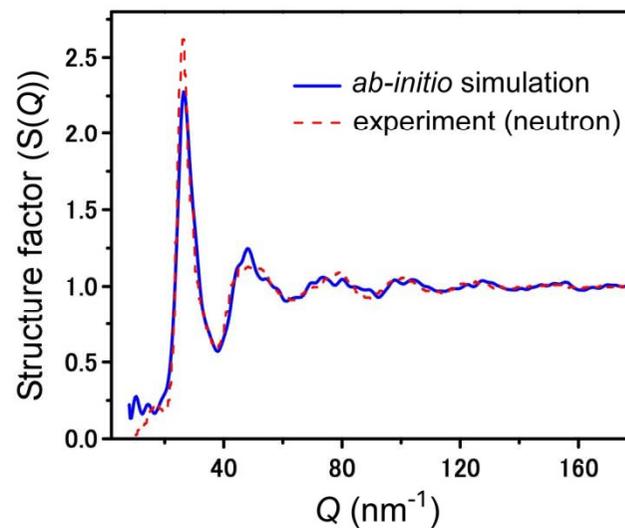


ABEDパターンからの構造情報は全体から得られた $S(Q)$ と矛盾しない

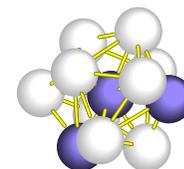
構造モデル (第一原理MDシミュレーション)



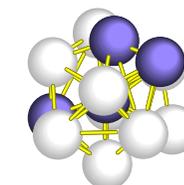
198atoms (132Zr, 66Ni)



<0361>
CN10



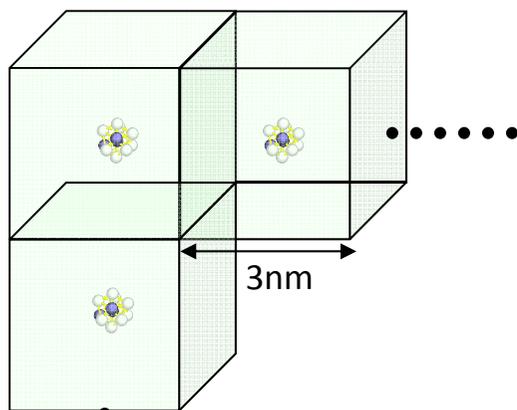
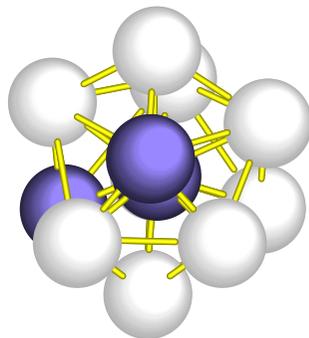
<0281>
CN11



<0282>
CN12

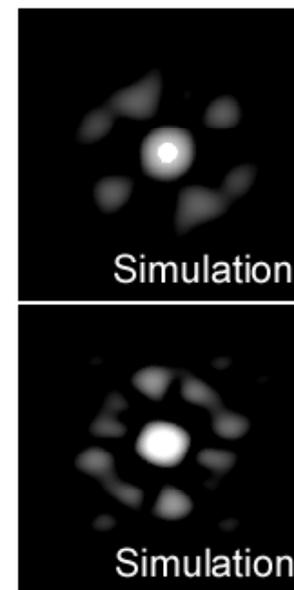
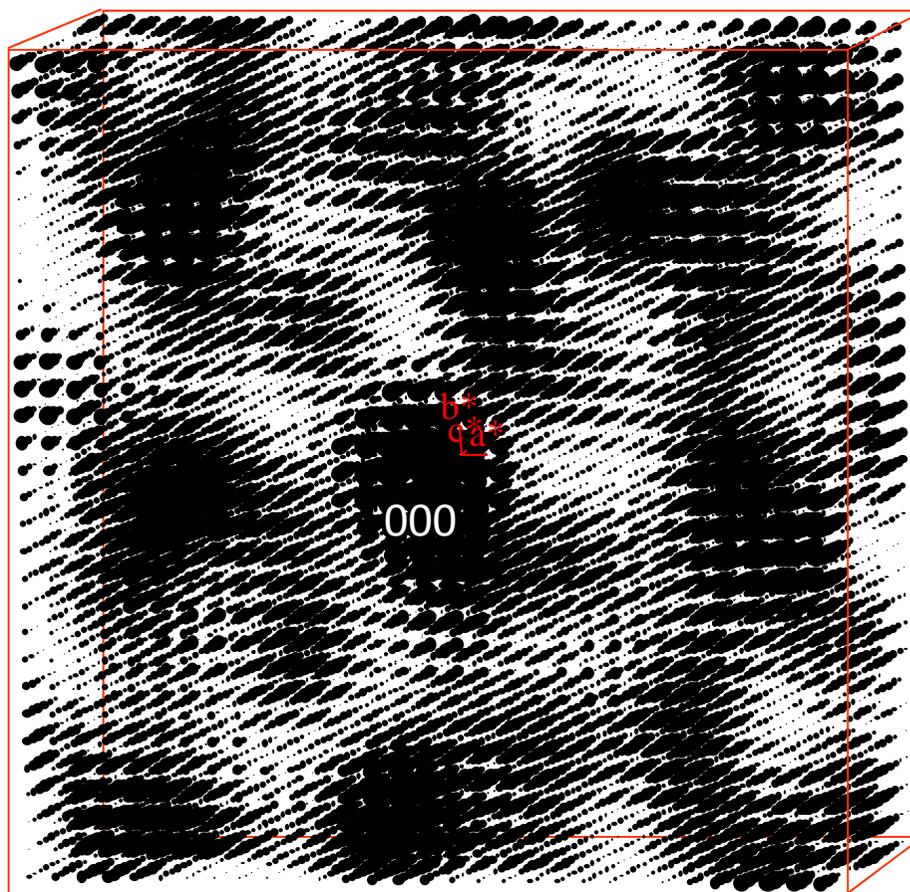
原子クラスターから得られた逆空間での強度分布

$\langle 0281 \rangle$



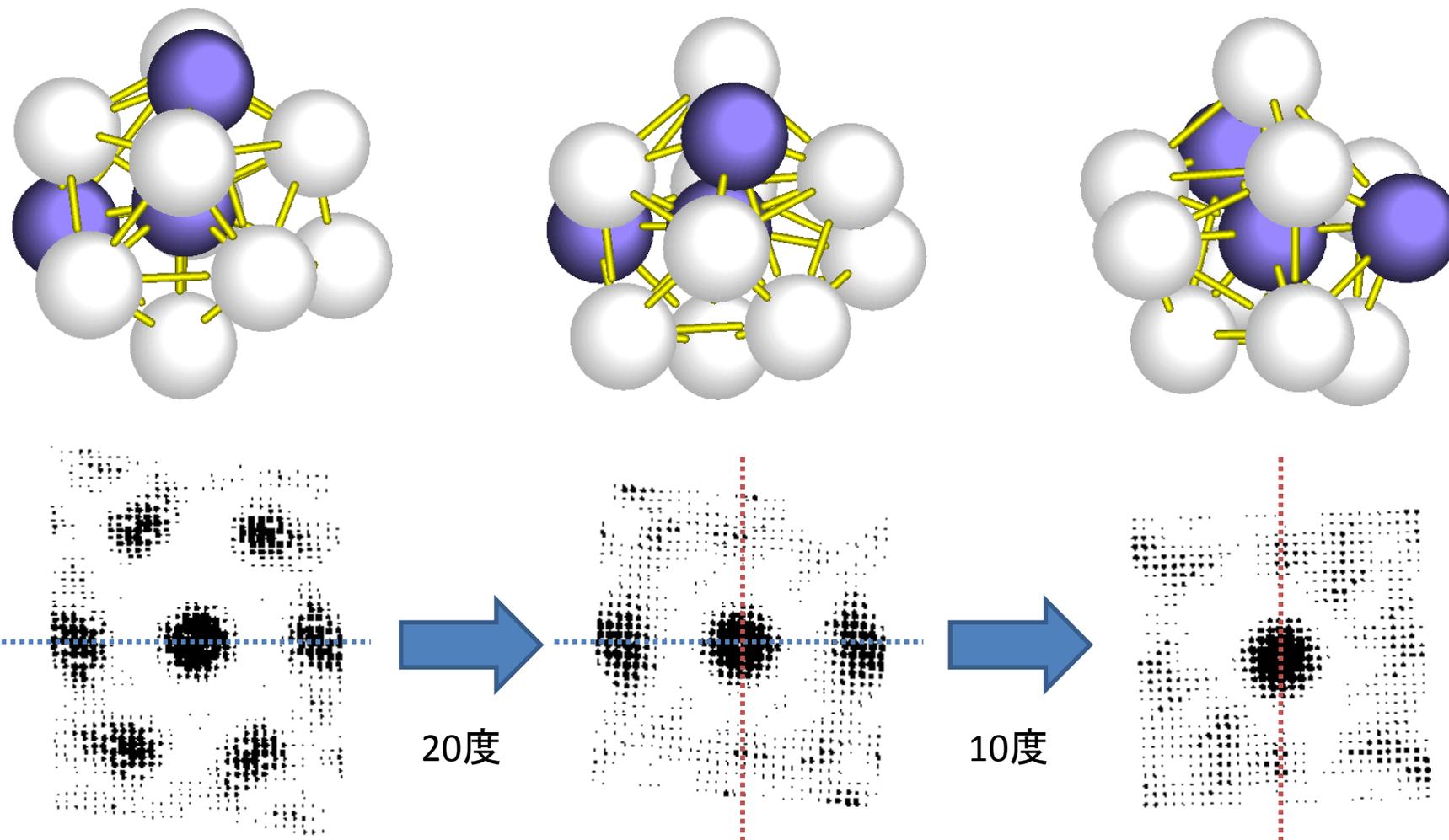
大きいユニットセルの
結晶として計算
(結晶ソフトを使用)

Half part of 3D reciprocal space

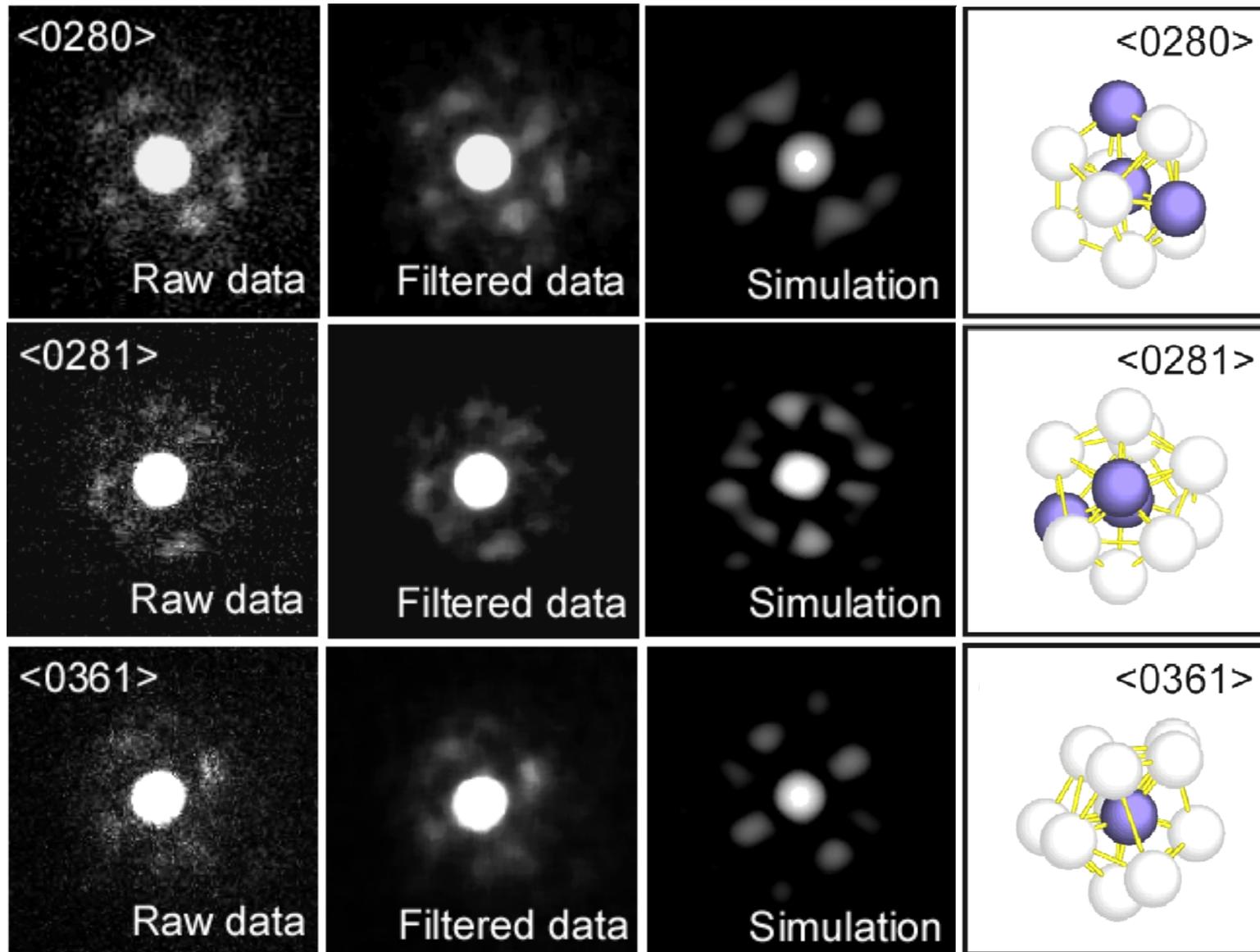


原子クラスターを回転させることにより、晶帯軸入射の
パターンを得ることができる

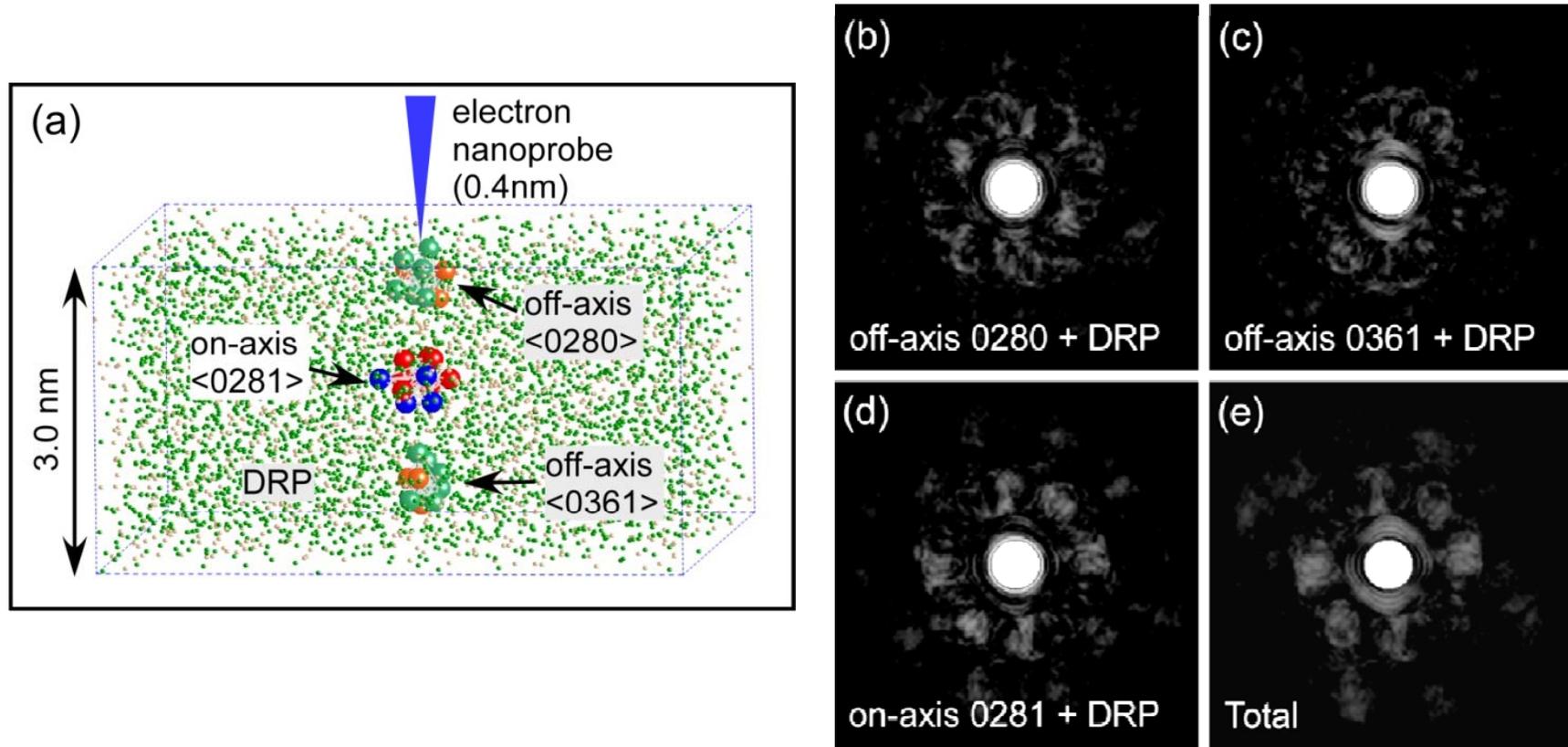
アモルファス局所構造(原子クラスター)からの回折



ビーム径3.6Åの電子線プローブで得られたABEDパターン

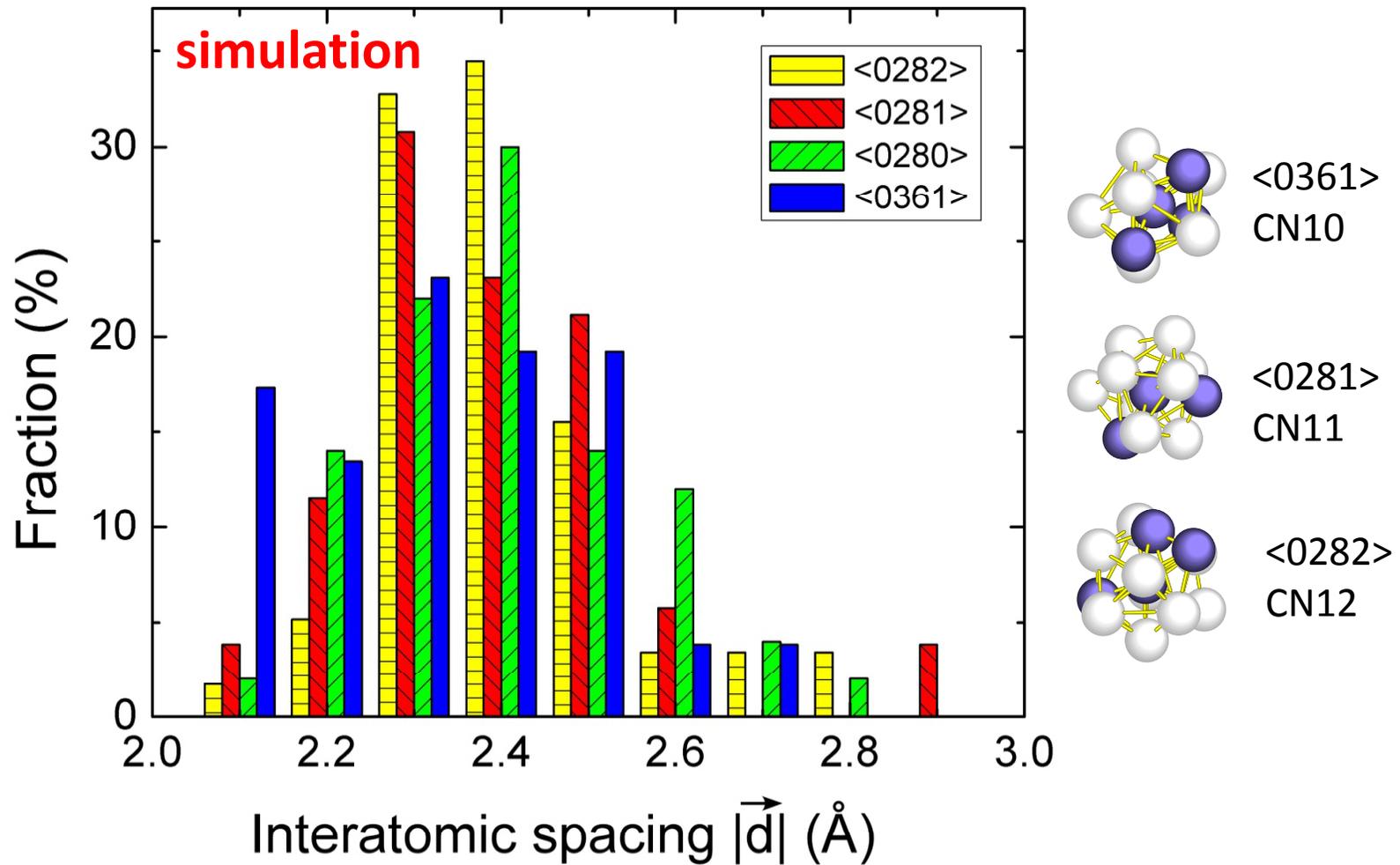


より現実的な構造モデルから得られたABEDパターン(計算)

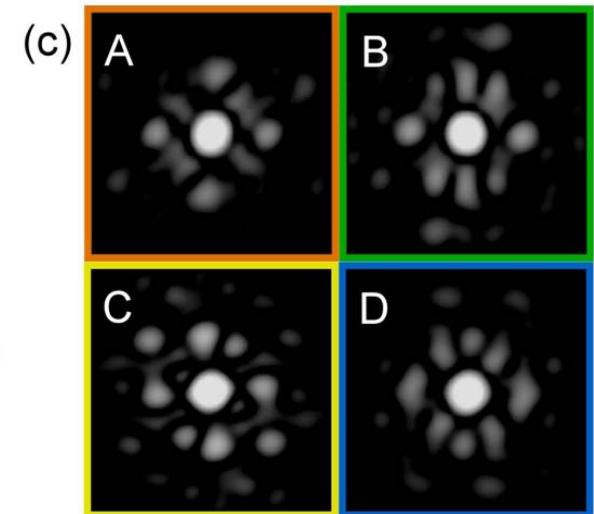
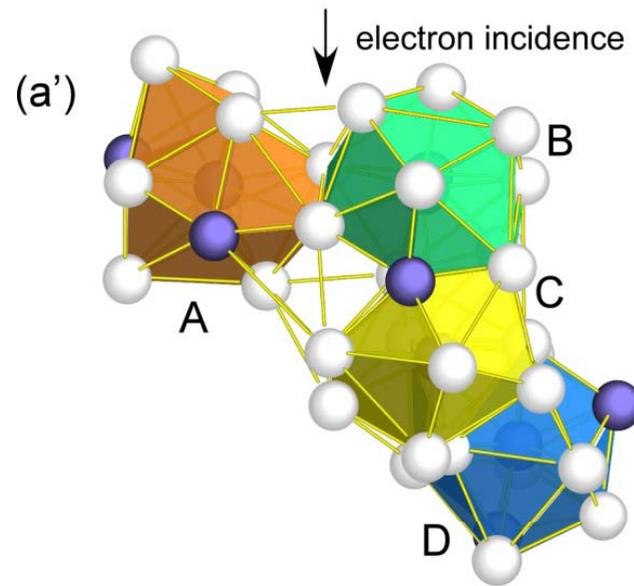
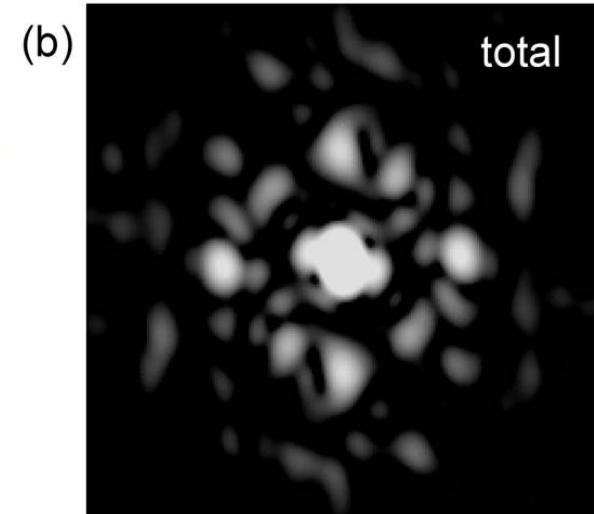
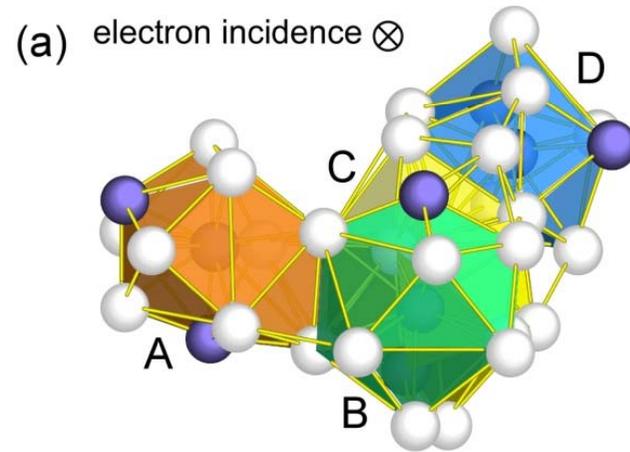
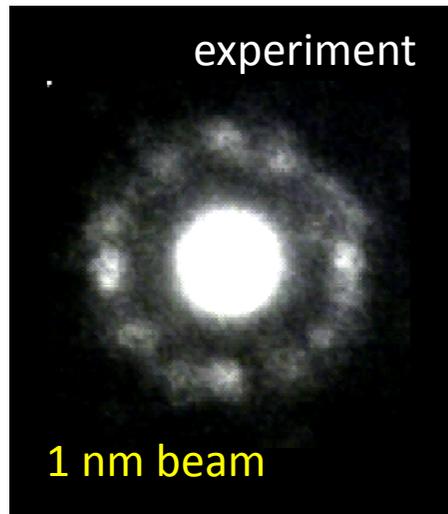


On-axis クラスタのみが全強度に大きく寄与する

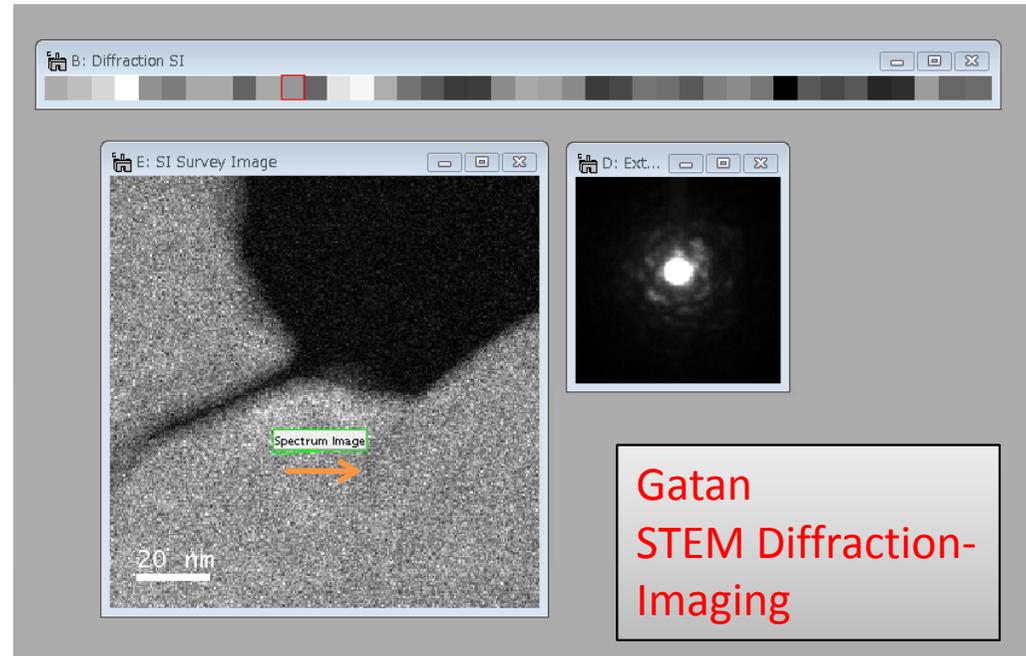
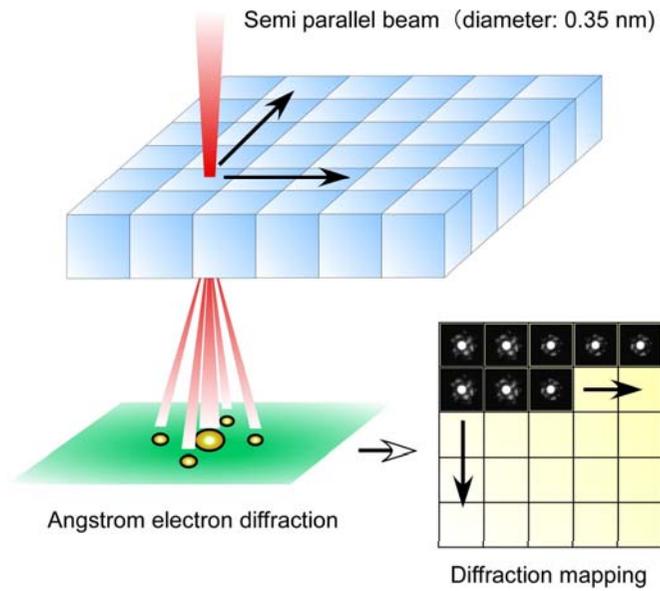
電子回折スポットの統計解析 (クラスタータイプによる違い)



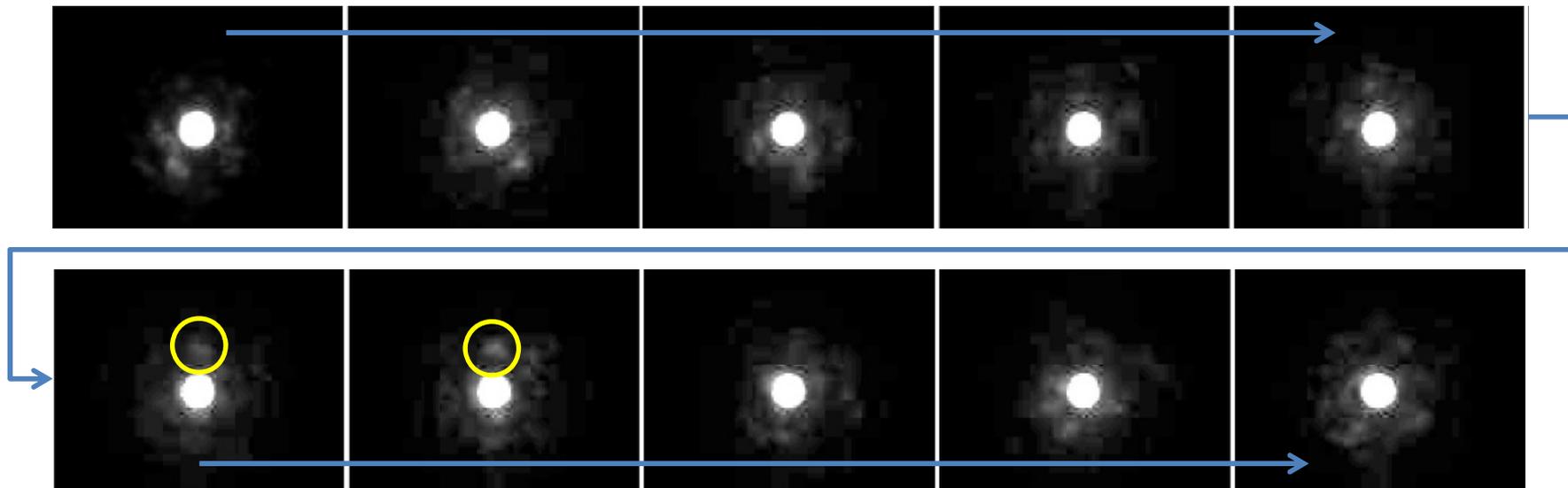
スーパークラスターから得られるABEDパターン



ディフラクションマッピング



step: 0.325nm



まとめ

- ✓収差補正装置と特注の小さい集束絞りを搭載したSTEMで、ロンチグラム法を用いることにより、0.3-0.4nmの準平行な集束電子線を作ることができた。
- ✓この集束電子線によりアモルファス試料からバックグラウンドの少ない、明瞭なスポットを示す回折パターンを得ることができた。また、アモルファス試料の膜厚はナノEELSにより3-5nmと見積もられた。
- ✓得られた電子回折パターンはMDモデル中に見られる原子クラスターやその集合体から得られるものと良い一致を示した。つまり、本手法により原子クラスターやその集合体の検出が可能である。
- ✓電子線をコントロールして試料上を走査し、連続的に回折パターンを撮影することにより、原子クラスターの空間分布を調べることが可能である。