

収束電子回折によるナノマテリアル解析

津田健治（東北大学 多元物質科学研究所）

電子顕微鏡は、マイクロスコピー、ディフラクトメトリー、スペクトロスコピーの3つの機能を持っているが、これまではマイクロスコピー機能の利用が中心で、主に構造の定性的研究に用いられてきた。しかし、近年の電子線検出系の精度向上、モノクロメーターやエネルギーフィルタなど電子光学系の進歩、また解析用コンピューターの高速化・並列化などにより、ディフラクトメトリーとスペクトロスコピーの機能も大きく進歩し、電子顕微鏡はナノスケールでの定量解析ツールへと発展しつつある。ここでは、ディフラクトメトリーの手法である収束電子回折法とこれを用いた結晶構造・電子密度分布解析について述べる。

収束電子回折法は、ナノメーターサイズに収束した電子線を試料に照射して回折強度を得る方法であり、透過型電子顕微鏡を用いて行われる。図1は収束電子回折法の模式図である。円錐状に絞った電子線を試料に入射するため、各回折波がディスク状に広がり、その中に二次元的な回折強度分布(ロックンクカーブ)を示す。この強度分布は多重散乱・多波回折(動力学回折)効果を強く受けている。図2に、例としてLaCrO₃の菱面体晶相の収束電子回折図形を示した。このときの入射電子の加速電圧は100kVで波長が0.0037nmと短く、エワルド球が大きいと同時に多くの反射が励起されている。中心部に零次ラウエ帯に属する反射が並んでおり、外周部に高次ラウエ帯に属する反射がリング状に配置しているのが見られる。収束電子回折図形を解析することで、試料厚さの精密測定、結晶の格子定数の精密測定、結晶の対称性(点群・空間群)の決定、格子欠陥の同定、結晶構造解析などを、試料のナノメーター程度の微小領域から行うことができる[1-4]。

結晶構造解析は、収束電子回折図形を動力学回折強度計算とフィッティングすることで行う。図3に、結晶構造パラメーター精密化の手順を示した。まずエネルギーフィルタ透過電子顕微鏡を用いて非弾性散乱バックグラウンドを除去して収束電子回折図形を撮影し、各反射の2次元的な強度分布を取り出して実験データとして用いる。零次ラウエ帯反射は散乱角が小さく価電子密度分布の変化に敏感であり、高次ラウエ帯反射は散乱角が大きく原子位置や温度因子の変化に敏感であるため、結晶構造と電子密度分布を同時に決定できる。結晶構造モデルを仮定して動力学回折強度計算を行い、実験で得た強度分布を最もよく再現するように非線型最小二乗法を用いて結晶構造パラメーター(原子位置・温度因子・席占有率)および価電子密度分布に敏感な低次結晶構造因子を精密化する。電子回折で見ているものは結晶の静電ポテンシャル分布であるが、Poisson方程式を用いて電子密度分布に変換できる。われわれのグループは、この方法の実現に不可欠な構造解析用エネルギーフィルタ透過電子顕微鏡JEM2010FEFおよび動力学回折理論に基づく解析プログラムMBFITを世界にさきがけて開発した。

収束電子回折による結晶構造解析は最近実現されたものであり、今後、Mn酸化物やリラクサーなどの相分離したヘテロ構造や、人工超格子構造などの局所構造解析への適用が期待できる。また、電子エネルギー損失分光やX線発光分光などの電子顕微鏡のスペクトロスコピー機能と組み合わせることで、結晶構造・電子密度分布と電子状態をナノスケールの局所領域から同時に調べることが可能となる。なお、電子顕微鏡では、高分解能電子顕微鏡法や高角散乱暗視野法を用いると原子配列を直接像として見ることもできるが、これらの分解能は約0.15nm程度とX線や中性子回折による通常の結晶構造解析の精度に遠く及ばない。収束電子回折法を用いることでこれに匹敵する精度で原子位置・温度因子および電子密度分布を決定することが可能となる。

終わりに、微小領域の解析におけるマイクロスコピー機能の重要性を強調しておきたい。単にビームが小さく絞れるだけでは試料のどこにビームが当たっているかわからずコントロールできない。実空間の像(電子顕微鏡像)を見て特定の領域を選択し、そこにナノ電子プローブを照射することで、初めてナノ領域の解析という特徴が生かせる。

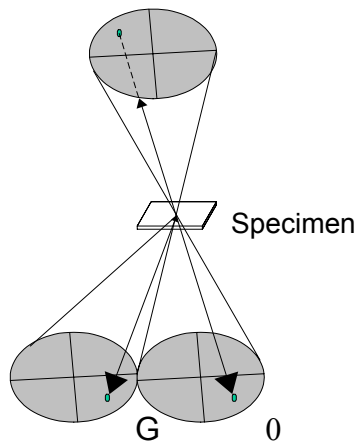


図1:収束電子回折法の模式図

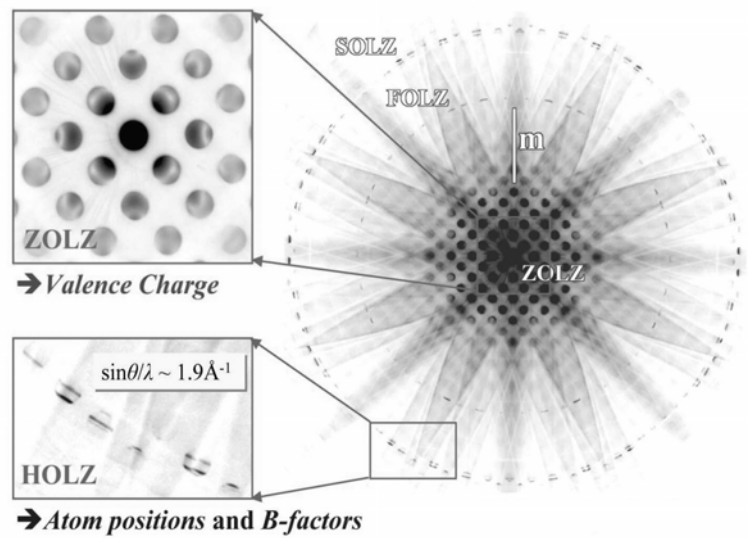


図2:LaCrO₃菱面体晶相の収束電子回折図形

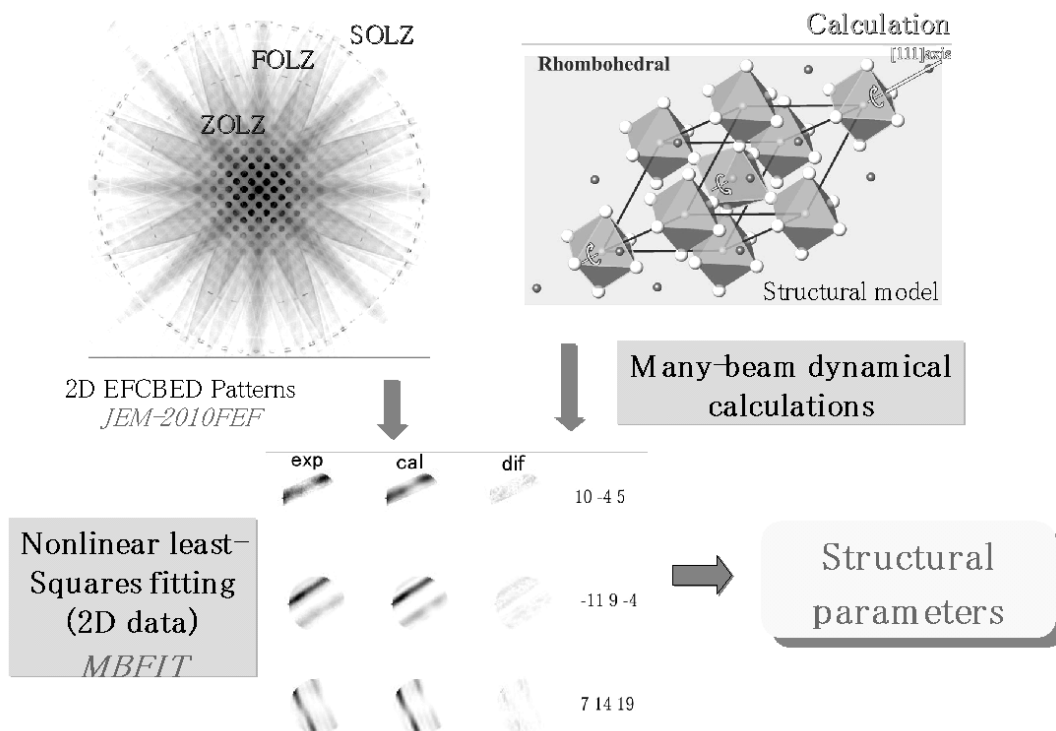


図3:収束電子回折法による結晶構造精密化の流れ

References:

- [1] K. Tsuda and M. Tanaka, Acta Cryst. **A55** (1999) 939.
- [2] K. Tsuda, Y. Ogata, K. Takagi, T. Hashimoto and M. Tanaka, Acta Cryst. **A58** (2002) 514.
- [3] 田中通義, 日本結晶学会誌, **44** (2002) 150.
- [4] 津田健治, 日本結晶学会誌, **44** (2002) 201; 同, 印刷中.