

収束電子回折法

Convergent-beam Electron Diffraction

津田 健治

Kenji Tsuda

東北大学多元物質科学研究所

要旨 収束電子回折 (Convergent-beam electron diffraction: CBED) 法は、円錐状に収束した電子線を試料に入射し、ナノメートル程度の微小領域から回折図形を得る方法である。通常の制限視野電子回折では得られない、試料厚さ、結晶の対称性、格子定数・歪み、格子欠陥、結晶構造パラメーターなどさまざまな情報が得られる。CBED 法について、基礎的な事項および CBED 図形を撮影する際の tips について述べ、応用について概説する。

キーワード：収束電子回折, 零次ラウエ帯反射, 高次ラウエ帯反射, 点群・空間群, 結晶構造解析

1. はじめに

収束電子回折 (Convergent-beam electron diffraction: CBED) 法は、円錐状に収束させた電子線を試料に入射して回折図形を得る方法である。収束電子線を作るモードを持つ分析電子顕微鏡では容易に実行できる。CBED 法を用いると、通常の制限視野電子回折 (Selected-area electron diffraction: SAED) 法では得られない、以下のような種々の情報が得られる。

- ・試料厚さの測定
- ・結晶の対称性 (点群・空間群) の決定
- ・格子定数・格子歪みの決定
- ・格子欠陥 (積層欠陥・転位など) の同定
- ・定量構造解析 (原子位置・温度因子・静電ポテンシャル分布解析)

すでに多くの収束電子回折法に関する解説^{5,6)}があるが、本稿では特に CBED の基礎的な事項および CBED 図形を撮影する際の tips について述べ、いくつかの応用について概説する。

2. CBED 法の基礎

まず CBED 法の基礎的な事項について述べる。

図 1 に SAED 法と CBED 法の光線図を示す。SAED 法では平行な電子線 (平面波) を試料に照射する。試料により回折を受けた電子は対物レンズで集められ、後焦点面上にスポット状の回折図形を作る。一方、CBED 法では電子線を円錐状に収束して試料に照射する。入射電子線の角度の広がりに応じて各回折波がディスク状に広がった回折図形を得る。

このとき、入射電子線は、少しずつ異なる方向を持つ多数の平面波から成っており、回折波のディスク (回折ディスク) 内の各点は、異なる方向の入射平面波に対応している。すなわち、CBED 法では、入射方向を少しずつ変えた回折図形の強度を同時に見ているといえる。入射方向が異なると各回折波の励起誤差が変化し、強い動力学回折効果と相まってディスク内に複雑な回折強度分布が現れる。

実例として、実験で得た SrTiO₃ [001] 入射の SAED 図形および CBED 図形を図 2 に示す。SAED 図形のスポット状の回折波が CBED 図形ではディスク状になり、ディスク内に強度分布が現れている。この強度分布に 4 重回転対称と 2 種類の鏡映対称 (対称性 *4mm*) が見てとれる。これは電子線入射方向から見た試料中の原子配列の対称性を示している。

図 3 は、図 2 と同じ SrTiO₃ の CBED 図形をより広い範囲で表示したものであり、中心の四角で囲った領域が図 2 に対応する。中心から離れたところ (高角側) にリング状に配

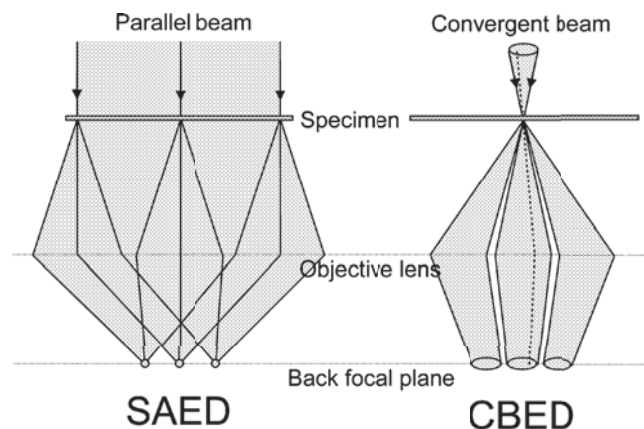


図 1 SAED 法と CBED 法の光線図の比較。

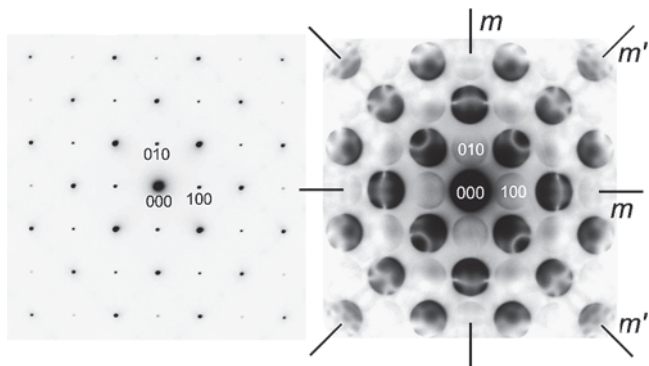


図2 実験で得た SrTiO₃ [001] 入射の SAED 図形および CBED 図形. CBED 図形には、4 回回転対称と 2 種類の鏡映対称 (m と m') が現れている。

列した強度が見られる。対応する逆格子点とエwald球（横から見た）を CBED 図形の上部に示した。CBED 図形の中心部は原点近傍でエwald球と接している逆格子点であり、高角側のリング状に並んだ回折ディスクは、エwald球が高角側で交わる（上の層の）逆格子点に対応している。これらはそれぞれ、零次ラウエ帯（Zeroth-order Laue zone: ZOLZ）反射、高次ラウエ帯（Higher-order Laue zone: HOLZ）反射と呼ばれる。HOLZ 反射にも対称性 $4mm$ が現れている。

CBED 法は次のような特徴を持っている。

1) ナノメートル領域からの回折強度データ：ナノサイズの電子プローブを使って局所領域を選択できる。このため、試料の厚さ・方位が一定な領域を選択できるので、得られた回折強度データを動力学回折理論による計算と直接比較することが可能となる。逆に、SAED 法では照射領域内の試料の厚さ・方位変化が避けられず、定量解析に耐える強度データを得ることは困難である。

2) 2次元回折強度分布：ディスク状の2次元回折強度分布が得られるため SAED 図形よりもずっと多くの情報が得られる。この強度分布を利用して正確な結晶方位のコントロールが可能となる。

3) 高散乱角までの回折強度データ：高散乱角の HOLZ 反射までが容易に得られる。ZOLZ 反射には電子線入射方向に投影した2次元的な情報が含まれているのに対し、HOLZ 反射には結晶の3次元の情報まで含まれる。また、HOLZ 反射は大きい逆格子ベクトルを持つため小さな原子変位に対して敏感である。SAED 法では制限視野絞りによる視野カットのため高角の HOLZ 反射までは見えないのが普通である。

3. CBED 図形の撮影

実際に CBED 図形を撮影する際の tips について述べる。

3.1 電子線を絞る

当然ながら、試料の観察したい位置に電子線を絞って照射することが重要である。通常の試料では照射領域が 10 nm 程度以下になれば、試料厚さ・方位がほぼ一定の領域を選択することは容易であろう。単に電子線を絞るだけでなく、電

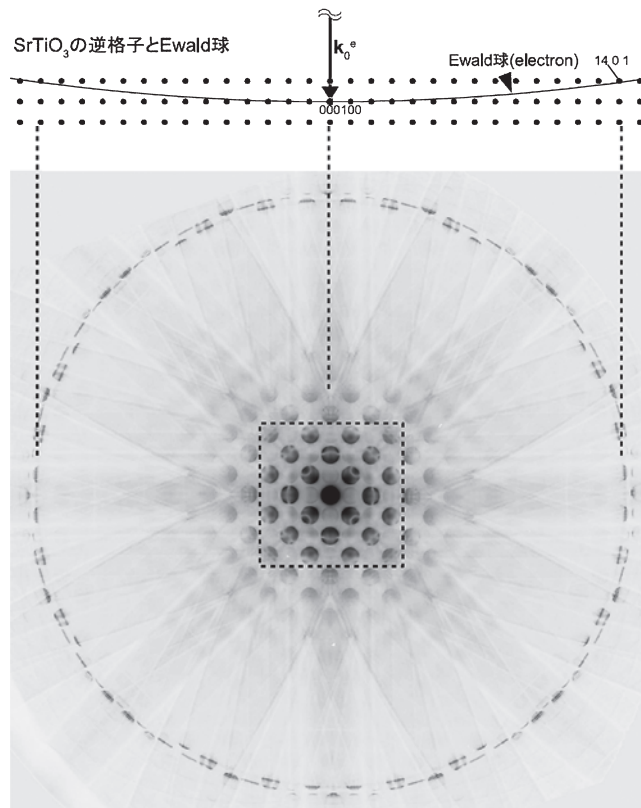


図3 HOLZ 反射を含む SrTiO₃ [001] 入射の CBED 図形と対応する逆格子およびエwald球。

子線のクロスオーバーに試料が位置する必要がある。この点から試料がずれていると、収束した電子線の像が透過波と回折波に分かれて見える。高い倍率で見ながらこの像がひとつになるよう試料の z 位置を調整する。また、電子線を試料のエッジに位置させるとき、電子線が試料に正確に絞れていなければエッジの像が回折ディスク内に見えるので確認に使える。

なお、積極的に試料の z 位置をずらして試料の広い領域を照射することにより位置情報を同時に得る、大角度収束電子回折（Large-Angle CBED: LACBED）法と呼ばれる方法がある⁷⁾。格子欠陥の同定などに用いられる。

LaB₆ 電子銃でも十分実用的な収束電子線が作れるが、スポットサイズを数 nm 以下にするとかなり強度が低下する。電界放出型電子銃（FEG）を搭載した TEM では 1 nm 以下でも十分明るい収束電子線が得られる。

3.2 入射電子線の収束角・軸の調整および非点補正

隣り合う回折ディスクが重ならない範囲で、回折ディスクがなるべく大きくなるように、入射電子線の収束角を調整する。大まかにはコンデンサー絞りの大きさを変えて調整する。収束角コントロールの機能（ α セレクターなどと呼ばれる）が使える電子顕微鏡もある。これらで対応し切れない場合は対物レンズの励磁を変えることも役に立つ。格子定数の大きい試料ではより小さい収束角が必要になる。

収束角を決めた後、電子顕微鏡の軸調整および収束レンズ

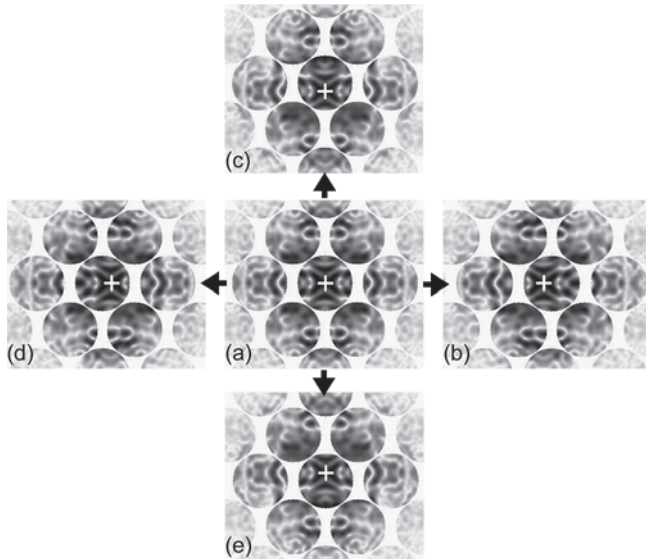


図4 Si [110] 入射 CBED 図形と、4 方向にそれぞれ $|g_{002}|/4$ だけ入射方位をずらした CBED 図形（動力学回折理論によるシミュレーション）。白い十字のマークは [110] 晶帯軸の位置を表す。

の非点補正を行う。この段階で、ビーム傾斜機構の連動を正しく調整し、ビームを傾斜しても位置がほぼ動かないようにしておくことが望ましい。対物レンズ励磁を変更すると連動の調整が崩れることには留意してほしい。

3.3 精密な方位合せ

CBED 図形自体を参照して、電子線入射方向を結晶方位に精密に合わせる。入射電子線の方位の微調整には通常電子ビーム傾斜機構を使うが、コンデンサー絞りの位置を変えてもある程度行える。どちらの方法でも光軸からあまり大きく傾斜すると取差のためビーム径が広がってしまう。試料ゴニオメーターによる方位合せをできるだけ正確にして、電子ビーム傾斜による調整量をなるべく少なくする。

例として、図4に、Si [110] 晶帯軸入射の場合および4方向に $|g_{002}|/4$ だけ入射方位をずらした CBED 図形を並べたものを示す（動力学回折理論によるシミュレーション）。ディスク内の模様を見れば、晶帯軸からのずれが容易に判別できることがわかるだろう。

3.4 試料の観察領域の選び方

CBED 図形の強度分布は動力学回折効果のために試料厚さに依存して大きく変わる。高分解能像を撮影するような薄い領域からでも CBED 図形は撮影可能であるが、ディスク内の強度分布がほぼ一様になり情報が少なくなる。ある程度の厚さ（数 10 nm 以上）の領域のほうがディスク内の強度分布が複雑になり、対称性の判別等がしやすくなる。後述する HOLZ line 図形を得るためには 100 nm 程度以上の比較的厚い領域が必要になる。厚さ数 100 nm を超えると非弾性散乱バックグラウンドが強くなり、弾性散乱成分がきわめてわずかになって CBED 図形の観察が困難になる。CBED 図形を撮影しやすい試料厚さは、試料に大きく依存するので、い

ろな試料厚さを試してみることをすすめる。

CBED 図形は、結晶の対称性だけでなく試料の歪み、湾曲、格子欠陥などの影響も敏感に受ける。対称性の判別には、これらの影響を受けていないなるべく完全な領域から CBED 図形を得るよう注意する必要がある。常に、複数の CBED 図形を撮影して再現性をチェックするべきである。

3.5 コンタミネーションの対策

CBED 法ではビームを試料上の狭い領域に絞るため、通常よりも試料のコンタミネーションが起こりやすい。原因としては電子顕微鏡本体の真空の問題や、試料ホルダーおよび試料表面に付着した炭化水素がある。液体窒素冷却アンチコンタミネーショントラップを使用しているのであれば、試料もしくは試料ホルダーの問題であることが多い。これらから炭化水素をできるだけ除去して清浄にすることが重要である。真空中で試料を 150°C 程度に 30 分ほど加熱することはかなり効果がある。プラズマクリーナーを用いると試料と試料ホルダーを同時にクリーニングすることができる。対症療法的には、電子顕微鏡観察中に、コンデンサー絞りをはずして強い電子線を試料の広い領域に 5 分程度照射するビームシャワーも効果がある。液体窒素冷却ホルダーで試料を冷却したり、加熱ホルダーで試料を加熱したりする場合は、ほぼコンタミネーションフリーで CBED 図形を得ることができる。

4. 種々の解析手法

以下では種々の解析手法について簡単に述べる。

4.1 試料厚さの測定

CBED 図形の強度分布は試料厚さに敏感である。二波条件で得た CBED 図形のラインプロファイルを二波動力学回折理論により解析して、サブナノメーター精度で試料の厚さを求めることができる⁴⁾。また、結晶構造が既知であれば、晶帯軸入射 CBED 図形の 2 次元パターンを動力学回折理論によるシミュレーションと見比べるだけでも簡便に厚さ評価ができる。

4.2 結晶の対称性（点群・空間群）の決定

結晶の対称性（点群・空間群）は、結晶構造解析の基礎となるきわめて重要な情報である。X 線・中性子回折では運動学近似が成り立つため中心対称の有無が判別できず、点群・空間群が決定できないことがしばしばある。CBED 法では、強い動力学回折効果のため中心対称の判別が可能で、32 個すべての点群が決定できる。さらに、動力的消滅則と呼ばれる効果を用いて、らせん軸・映進面の判別を行うことができるため、ほとんどの空間群を判別できる。実際、CBED 法で決定した空間群をもとに X 線・中性子回折で結晶構造解析を行う例が増えている。

結晶の対称性を記述する空間群は 230 個ある。空間群は、点群（32 種）、ブラベー格子（14 種）、らせん軸・映進面の対称要素の組み合わせで作られているので、これらをそれぞれ決定すれば空間群が決まる。CBED 法による点群・空間群決定の流れは次のようになる^{2,5)}。

1. **CBED 図形の取得**: まず複数の異なる入射方位から CBED 図形を撮影する. 対称性の高い晶帯軸を選ぶと, ひとつの CBED 図形から得られる情報が多くなり効率的になる. ひとつの方位からは, 晶帯軸入射 (Zone-axis pattern: ZAP) の CBED 図形, 傾斜してある回折波 G をブラッグ条件に励起したもの, 回折波 $-G$ をブラッグ条件に励起したものの計 3 枚の CBED 図形を撮影する. 図 5 に, Si [110] 入射での 3 枚の図形の例を示した.

2. **回折群の決定**: 上で述べた 3 枚の CBED 図形から, Whole pattern (WP), Bright-field pattern (BP), Dark-field pattern (DP), \pm DP と呼ばれる 4 つの図形の対称性を読み取って回折群を決める. ここで WP は ZAP 全体の対称性, BP は WP のうち透過ディスク (000) のみの対称性, DP は回折ディスク G 内の対称性, \pm DP は $+G$ 波の DP ($+DP$) と $-G$ 波の DP ($-DP$) を並べた図形 (試料の同じ領域から撮影した 2 枚の写真) を表す. 図 6 に WP, BP, DP, \pm DP に現れる対称性の模式図を示した. 回折群はある入射の CBED 図形で得られる対称性を表すもので 31 種類ある. WP, BP, DP, \pm DP と回折群の対応表を利用して回折群を決める.

3. **点群の決定**: いくつかの入射の回折群が決まれば, 回折群と点群の対応表を利用して点群の候補を絞る.

4. **格子型の決定**: 点群が決まると晶系が決まり, 許される格子型が絞られる. 運動学的な消滅則を調べることで格子型を決めることができる. 格子型による消滅則は多重回折で破れることはない.

5. **空間群の決定**: 点群・格子型が決まると, 可能な空間群の候補が絞れる. 動力学的消滅則 (Dynamical extinction) を調べて空間群を判別する. らせん軸・映進面が存在するときある条件で起こる多重散乱波同士で強度の打ち消し合いを

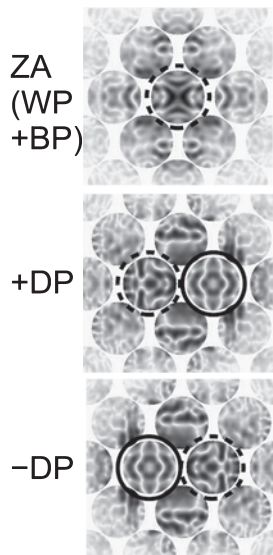


図 5 点群決定に用いる 3 枚の CBED 図形の組. ZAP および $+DP$, $-DP$. 点線の丸で囲んだ回折ディスクは透過波, 実線の丸で囲んだ回折ディスクは励起された G 波および $-G$ 波である ($G=002$).

動力学的消滅則と呼ぶ. どのような場合に動力学的消滅則が現れるかがすべての空間群 230 個について各入射方位に対して表として与えられており, これを利用すると空間群が決定できる.

$Sr_3Ru_2O_7$ での例を簡単に示す. 図 7 (a) は室温で得た [001] 入射 CBED 図形である. 強度分布は, 多くの部分で 4 回対称に近いが, 詳細に見ると矢印の回折波などで 4 回回転対称の破れが明瞭に現れており, WP の対称性は $2mm$ であることがわかる. 他の方位の CBED 図形の結果と合わせて, 点群は mmm と決定した. 格子型は (運動学的) 消滅則から B と決定した. この段階では可能な空間群は 6 個残っていた.

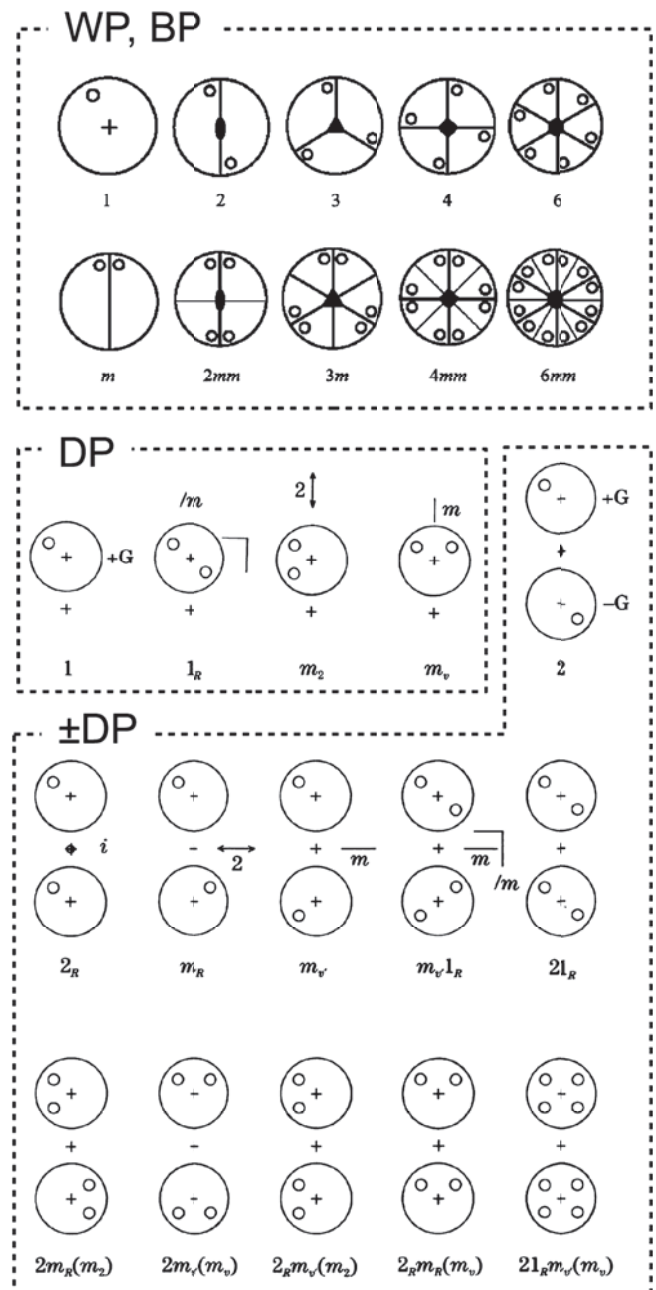


図 6 CBED 図形 (WP と BP, DP, \pm DP) に現れる対称性の模式図.

図7 (a) の四角で囲んだ回折波 (901, -901) で動力学的消滅則が見出された。これを拡大したのが図7 (b) であり、矢印で示した線上で強度が消滅していることがわかる。他の入射でも動力学的消滅則が観察され、これらを満たす空間群は一意的に $Bbcb$ と決定できた。この空間群をもとにして中性子単結晶構造解析が行われた⁸⁾。

4.3 格子定数・格子歪みの決定

図3 で見たように HOLZ 反射は高角側に強度を持つが、透過波にはこれに対応して強度の欠損が現れる。これを HOLZ line 図形と呼ぶ。図8 に Si [111] 入射、加速電圧 100 kV での例を示した。細い暗線が HOLZ line である。

HOLZ 反射は大きな逆格子ベクトルを持つため、その Bragg 条件を満たす位置は格子定数および加速電圧の変化に敏感である。したがって対応する HOLZ line の位置もこれらに敏感であり、HOLZ line の位置を運動学回折理論もしくは動力学回折理論を用いて解析することで格子定数を決定できる。HOLZ line の位置を精度よく検出するために、Hough 変換を用いる方法⁹⁾ が提案されている。さらに、取束電子線の位置を2次的にスキャンして各点でこの解析を繰り返すことで、試料の2次元的な歪み分布を得ることができる¹⁰⁾。この方法は半導体デバイスの歪み分布の解析に威力を発揮している。

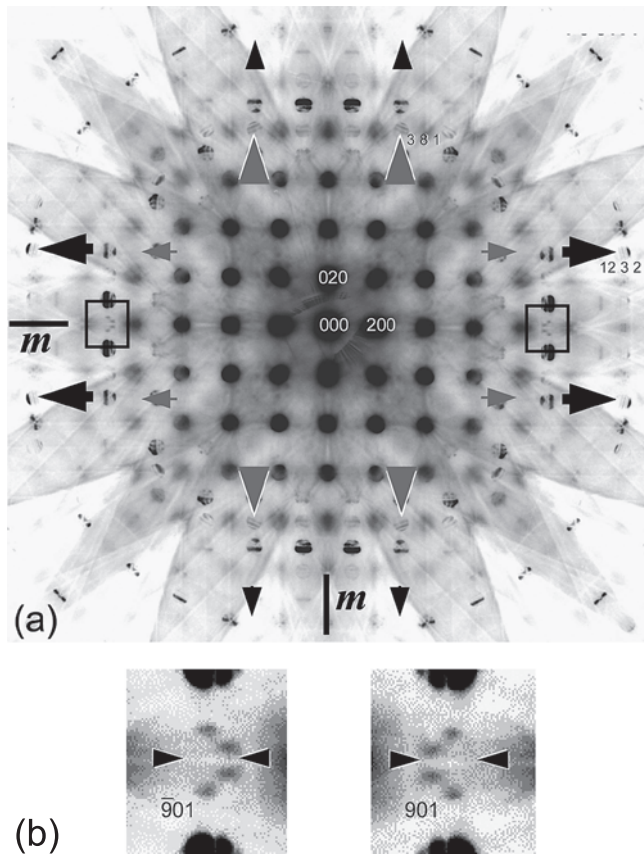


図7 (a) $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ [001] 入射 CBED 図形および (b) 901 および -901 回折波の拡大図。矢印で示した線上の強度が消滅している。

この方法では、大きい歪みを持つ界面の近傍などで、電子線照射領域内で歪みが均一になっていない場合は解析できなかったが、そのような場合にも適用可能な方法が最近提案されている^{11,12)}。

4.4 格子欠陥 (積層欠陥・転位など) の同定

LACBED 法を用いて試料の広い領域に電子線を照射すると、試料の位置情報も同時に取り込むことができる。この方法で格子欠陥による歪みの影響を調べて、転位のバーガースベクトル、積層欠陥の変位ベクトル、双晶境界の角度などを決定することができる¹³⁾。

転位のバーガースベクトルの決定について説明しよう。図9 に LACBED 法による転位の観察を模式的に示した。入射電子線をわざと defocus して転位による歪み領域全体を照射するようにすると、歪みによりブラッグ条件が変化するため CBED 図形の反射線が「ねじれ」を示す。このねじれの節の数 n と、バーガースベクトル \mathbf{b} と反射の逆格子ベクトル \mathbf{g} の間には、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = n$ なる関係がある。複数の反射からこの節の数を読み取り、連立方程式を解くことで、バーガースベクトル \mathbf{b} が決定できる。

4.5 定量構造解析 (原子位置・温度因子・静電ポテンシャル分布解析)

厚さ・方位一定の領域から得られた CBED 図形の強度は、動力学回折理論による強度計算と直接比較できる。さらに、エネルギーフィルターを用いて 10 eV 程度以上の主にプラズモン損失による非弾性散乱バックグラウンドを除去することで、定量解析に耐える CBED 強度データが得られる。このデータと動力学回折強度計算を非線形最小二乗法によりフィッティングすることで、X 線・中性子回折で行われているような結晶構造解析が可能になる。すなわち原子位置、温度因子、低次結晶構造因子を精密化することができる。さらに、得られたパラメータから、フーリエ合成により結晶の単位胞内の静電ポテンシャル分布、さらには電子密度分布が得られる^{6,14~17)}。高分解能電子顕微鏡法と違って、CBED 法では回折波間の干渉を用いないので、コントラスト伝達関数の影響を受けない。このため高散乱角までの反射を解析に取り入れ

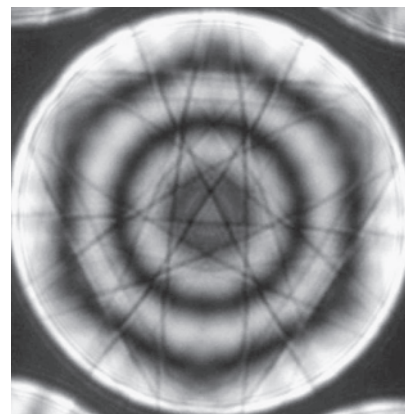


図8 Si [111] 入射、加速電圧 100 kV での HOLZ line 図形。

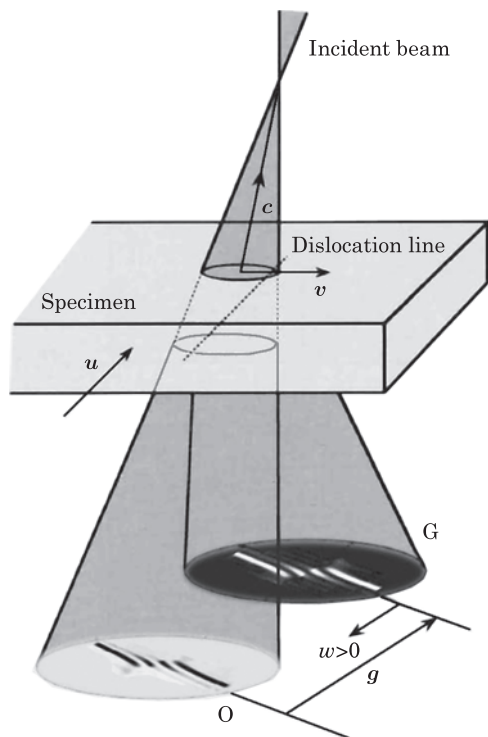


図9 転位からのLACBED図形の模式図。転位線近傍の歪みの大きい領域で反射線に“ねじれ”が見られる。

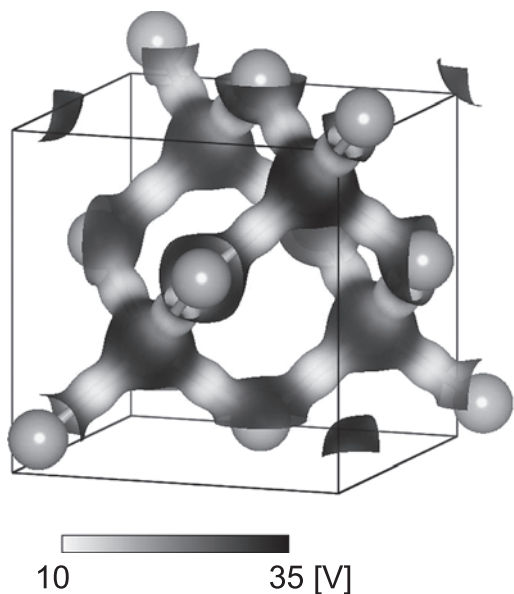


図10 CBEDで決定したSiの静電ポテンシャル分布および電子密度分布。0.5 e/Å³の等電子密度面の上に静電ポテンシャル値をグレースケールでプロットしたもの。作図にはソフトウェアVESTA (Momma & Izumi)¹⁸⁾を用いた。

てはるかに高い分解能が得られる。

この方法は、X線・中性子回折にはない、ナノ領域の局所構造解析という特徴を生かして今後大きな発展が期待できる。これまで、動力学回折強度計算に長い時間がかかるという問題があったが、並列計算の導入で大幅な計算高速化が可

能となり、解析可能な範囲が大きく広がった。これはCBED図形の異なる入射角度の計算が互いに独立に実行できることを利用している。

CBED法を用いてSiの静電ポテンシャル・電子密度分布を求めた例を紹介する¹⁵⁾。エネルギーフィルター電子顕微鏡JEM-2010FEFを用いてイメージングプレート上に記録したCBED強度データを解析し、温度因子および低次結晶構造因子を決定した。この結果から得た静電ポテンシャル分布および電子密度分布を図10に示す。0.5 e/Å³の等電子密度面の上に静電ポテンシャルの値をグレースケールでプロットしたものである。隣り合うSi原子間の結合電子が明瞭に見られる。さらに、結合電子の位置で静電ポテンシャルの値が低下しており、Si原子周りで逆に増加していることがわかる。これは、結合電子位置では負電荷により静電ポテンシャルが低下し、結合電子を供出したSi原子位置では電子が減った分だけ静電ポテンシャルが増加していることを示している。

5. まとめ

CBED法の基礎的なこと、撮影する際のtipsおよびいくつかの解析手法について述べた。CBED法は、ナノメートルサイズの局所領域から実験パラメータをコントロールして精度の高い回折強度データが得られるきわめてユニークな手法である。STEM法と関連が深いコヒーレントCBED法は取り上げることができず、また各解析手法については紙面の制限でごく簡単な説明にとどまったが、本稿をきっかけとしてCBED法を試していただければ幸いである。

本稿に有益なコメントをいただいた東北大学多元物質研究所の寺内正己教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 田中通義：日本結晶学会誌，44，150-160（2002）
- 2) 津田健治：日本結晶学会誌，44，201-212（2002）
- 3) 津田健治：日本結晶学会誌，44，269-276（2002）
- 4) 今野豊彦：顕微鏡，43，212-218（2008）
- 5) 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，483-530（1991）
- 6) 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，pp.421-452）（2006）
- 7) Tanaka, M. et al.: *J. Electron Microsc.*, 29, 408-412 (1980)
- 8) Kiyonagi, R. et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 73, 639-642 (2004)
- 9) Kraemer, S. et al.: *Ultramicrosc.*, 81, 245-262 (2000)
- 10) Akaogi, T. et al.: *J. Electron Microsc.*, 53, 593-600 (2004)
- 11) Houdellier, F. et al.: *Ultramicrosc.*, 106, 951-959 (2006)
- 12) Tsuda, K. et al.: *J. Electron Microsc.*, 56, 57-61 (2007)
- 13) Tanaka, M.: *J. Electron Microsc.*, 40, 211-220 (1991)
- 14) Tsuda, K. et al.: *Acta Cryst.*, A58, 514-525 (2002)
- 15) Ogata, Y. et al.: *Acta Cryst.*, A64, 587-597 (2008)
- 16) 津田健治：日本結晶学会誌，47，50-54（2005）
- 17) 津田健治：顕微鏡，40，55-58（2005）
- 18) Momma, K. and Izumi, F.: *J. Appl. Cryst.*, 41, 653-658 (2008)