

## STEM 電子回折法を用いた非晶質物質の局所構造解析

## Local Structure Analysis of Amorphous Materials Using a STEM Diffraction Method

平田 秋彦, 陳 明偉

Akihiko Hirata and Mingwei Chen

東北大学原子分子材料科学高等研究機構

**要旨** これまで非晶質物質の局所構造解析に関して多くの研究がなされてきている。実験的には主に、広範囲から得た回折強度から動径分布関数を求め、配位数や原子間距離を計算することにより、特徴的な短～中範囲秩序構造の存在が議論されてきている。このような大域からの平均構造解析は非晶質物質の理解には欠かせないものであるが、これに加え局所領域からの直接的な構造情報も相補的に必要である。我々は以前からナノ電子回折法に取り組んできていたが、今回はその更なる改良を試みた。具体的には、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて 0.3–0.4 nm 径の電子線を準備し、極微小領域からの電子回折を得ることで、非晶質物質、特に非晶質合金の局所構造解析を行った。本解説記事ではこれまで得られた結果について紹介する。

キーワード：非晶質構造, 電子回折, STEM, 局所構造秩序

## 1. はじめに

近年、結晶材料とともに非晶質材料も多くの工業製品に利用されてきており、材料の更なる特性改善や新規材料の開発には非晶質構造の理解が不可欠である。しかし、非晶質構造解析には特有の問題点が多くあり、いまだ限られた情報しか得られていないのが現状である。回折を使った通常の方法では、試料全体からの回折曲線を X 線や中性子線などを用いて測定し構造因子を求め、これをフーリエ変換によって実空間の 2 体分布関数等を導出することで解析を行っている。得られた 2 体分布関数からは平均の原子間距離や配位数を計算することが可能である。しかし、2 体分布関数は 1 次元の平均情報であり、試料全体の平均構造の特徴を見るには有効であるが、個々の具体的な局所構造を議論するには不向きである。また、EXAFS や NMR のような元素種別の配位情報が得られる手法も発達してきており、2 種類以上の元素を含む非晶質構造の解析には威力を発揮するが、これもまた試料全体から得られる平均情報であることには違いない。したがって非晶質の局所構造を直接的に観察するには高い空間的な分解能を持つ手法が必要となってくる。

透過電子顕微鏡 (TEM) は高い空間分解能を持つため、非晶質の局所構造を調べる手法としてこれまで使われてきている。1970 年代には高分解能 TEM 像を非晶質構造から撮影してその局所秩序構造を直接観察する試みが行われている<sup>1)</sup>。像中には非晶質構造特有の網目コントラストが観察さ

れ、これはノイズと構造情報の両方が含まれたものであるが、秩序領域が 1.5 nm 程度の大きさであれば識別可能であることを示している。また、弘津らは非晶質構造中に存在する秩序構造を観察するための最適デフォーカス条件を系統的な実験およびシミュレーションから導いており、特に非晶質合金中の 1~2 nm の秩序構造を見出している<sup>2)</sup>。その後、球面収差補正 TEM を用いてさらなる像質の改良も行われている<sup>3)</sup>。また、最近では山崎らにより深さ方向の議論を含めたより詳細な検討がなされている<sup>4)</sup>。

一方で、我々は像では検出しにくいより小さい局所構造を明瞭なシグナルとして得るため、サブナノスケールの電子回折法に着目した。まず 1 nm 程度のビームを用いて多くの非晶質合金から電子回折を撮影した結果、非晶質の種類や安定性にかかわらず例外なくスポット状の回折斑点が試料のどの領域からも得られることが明らかとなった<sup>5-8)</sup>。しかし 1 nm のビームでは回折に寄与する原子数が多すぎて解釈が困難であるため、最近ではさらに小さい集束絞りをを用いて 0.3~0.4 nm までビームを絞った実験を行ってきており<sup>9-11)</sup>、ここでは回折を得る試料上の位置を記録するため、特に走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いた電子回折法を使用している。本解説記事では主にこの実験で得られた結果とシミュレーションを用いた解析について紹介する。

## 2. STEM 電子回折法の基礎

STEM 電子回折法は 1970 年代から Cowley のグループで盛んに研究が行われており<sup>12,13)</sup>、それ自体新しい手法ではないが、非晶質構造に対して系統的に適用した研究例はあまりない<sup>14)</sup>。通常の STEM 像や TEM 像観察の分解能が飛躍的に向上した現在では、STEM 電子回折法はむしろ非晶質構造の

〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1  
TEL: 022-217-5990; FAX: 022-217-5955  
E-mail: hirata@wpi-airr.tohoku.ac.jp  
2015 年 4 月 9 日受付

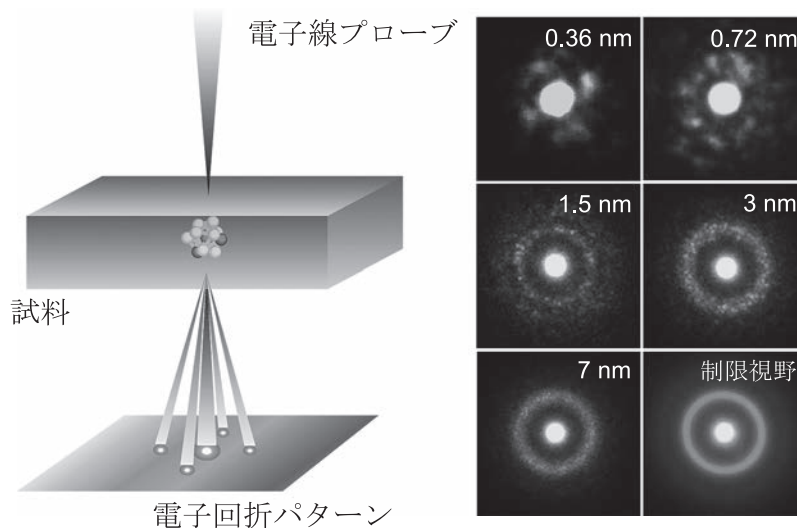


図1 (左図) STEM電子回折法による非晶質物質の構造解析の模式図。(右図) 非晶質合金から得た様々なサイズの領域からのナノ・サブナノ電子回折パターン。制限視野電子回折では非晶質特有のハローパターンを呈しているが、ビームサイズが小さくなると離散的な回折スポットへと変化する。

観察で威力を発揮すると言えるであろう。そこで、ここでは特に非晶質構造を対象とした際の実験上の注意点や解釈の仕方などを中心に記述する。

図1にはSTEM電子回折の模式図と様々なサイズのビームで非晶質合金<sup>15~17)</sup>から得られた電子回折図形を示す。ここで1.5 nm以上のビームサイズで得られた電子回折はTEMモードで撮影したものである。広い領域から得た制限視野電子回折は、非晶質構造から得られる典型的なハローパターンを呈しているが、ビームサイズを小さくするに従って、回折スポットがハローリングの位置に見られるようになってくる。このような回折スポットはそれぞれが局所構造を反映するもので、ハローリングを構成する要素になっていることに注意したい。つまり回折スポットが見えるからと言って決してナノ結晶が形成されているというわけではない。情報をさらに分離するため、ビームサイズを0.36 nmまで小さくすると非常にシンプルな回折パターンが得られることがわかる。このようなシンプルな回折パターンを得ることによって非晶質局所構造の解析が可能となる。

STEM電子回折の観察手順をここで簡単に説明する。我々が実際に使用した電子顕微鏡はCsコレクター(STEMおよびTEM)を搭載した日本電子のJEM-2100F(加速電圧200 kV)である。まずSTEMモードにおいてロンチグラムを使ってビームの調整を行い、集束絞りを挿入する。絞りが大きく集束角が大きい場合には回折スポットがディスク状になるため、絞りを小さくしてなるべく集束角を小さくする必要がある。我々が使用している集束絞りは特別に取り付けた5 μm径のものである。他のサイズの集束絞りで構わないが、いずれにしてもビーム径と集束角を予め見積もっておく必要がある。撮影には通常のCCDカメラを用いており、5 μm絞りの場合、0.1~0.2秒程度の露光時間で十分な強度

が得られる。ただし、電子銃には輝度の高いフィールドエミッションタイプが必須である。また、ある程度の数量の対称性の高い回折パターンを取得するためには、数千~数万フレーム程度の電子回折パターンが必要であることから、一枚ずつの撮影は現実的ではない。したがって、Gatan社のDigital Micrograph上であればDV Captureを使って連続的にビデオ撮影するか、Gatan Diffraction Imagingを使って一度に千枚程度のデータセットとして撮影するのが望ましい。

準備したビームが実際にきちんと絞れているかどうかの確認は重要である。図2に示すように、ここでは複雑構造を持つ金属間化合物と金微粒子を用いて電子回折を撮影し、分解能の確認を行った。複雑構造を持つ金属間化合物からは低散乱角から高散乱角側まで数多くの回折反射が得られるため、STEM像を撮影してフーリエ変換すれば情報限界がわかり、すなわちビームサイズを知ることができる。実際に我々が得たビームで撮影した像とそれから得られたフーリエ変換パターンを図2(a)に示す。およそ0.36 nmの周期までが像として得られていることがわかり、これよりビームサイズも同程度であることが理解できる。また図2(b)には直径1 nm程度の金微粒子のHAADF-STEM像を示しているが、この粒子内からは2種類の異なる回折パターンが得られた。対称性からサブナノ双晶から得られたパターンと思われるが、これからも十分にビームが絞れていることがわかる。それと同時に、非常に少数(10個程度)の原子から十分な回折強度が得られることも確認できる。

ビーム径(xy面内での分解能)のチェックを行ったので、次は深さ方向(z方向)の議論を行うことにする。まず、非晶質合金のTEM試料薄片の厚さは、薄い領域でおよそ5 nm以下とナノEELSを用いて見積もることができた。そこで各ビームサイズに対するビームが通過するカラムの体積を計算

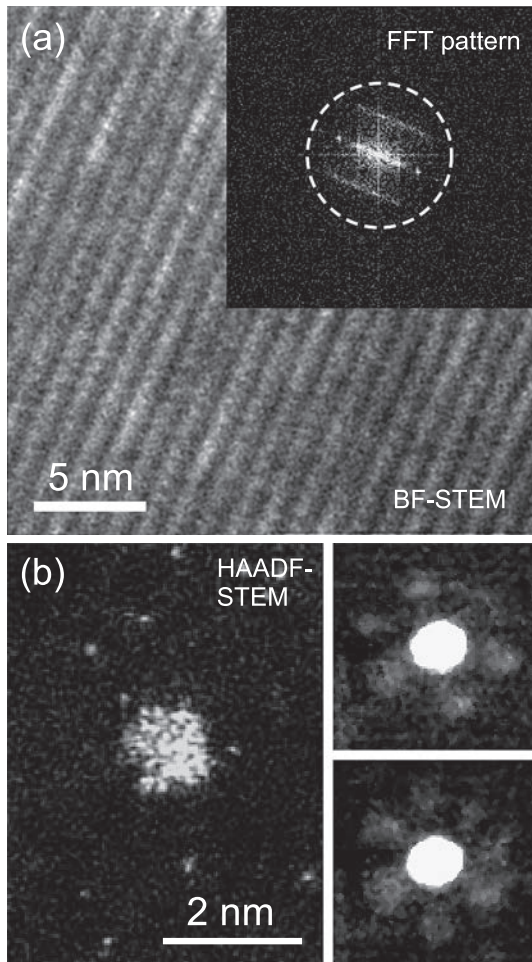


図2 (a) 複雑構造を持つ金属間化合物から5 $\mu\text{m}$ 集束絞りをういて得たBF-STEM像と対応するフーリエ変換パターン. 情報限界は約0.36 nmであり, ビームサイズも同程度と考えられる. (b) 直径約1 nmの金微粒子のHAADF-STEM像(集束絞りは30 $\mu\text{m}$ )と5 $\mu\text{m}$ の集束絞りをういて粒子内から得られた2種類の電子回折パターン.

することが可能である. 原子直径を0.28 nm, 充填率を0.7(非晶質合金での平均的な値)と仮定した場合のカラム中に存在する原子数をプロットしたものが図3である. 試料厚さを3 nmとすると, ビーム径1 nm程度の場合およそ130個程度の原子がカラム中に存在することになる. 一方でビーム径を0.4 nm以下まで小さくすると, カラム中の原子数は20個程度まで減少する. ただしビーム径は半価幅なので, 実際の原子数はもう少し多くなると思われる. また, 試料厚さが変化してもカラム内の原子数の変動は非常に小さいこともわかる. このようにビーム径を小さくすることによって, カラム中の原子数を劇的に減らすことが可能であり, 得られる電子回折パターンの解釈も容易になる.

図1で示したように非晶質構造であってもビームサイズをサブナノスケールまで小さくすると電子回折パターンにはハローリングに代わって回折スポットが明瞭に観察される. なぜ結晶ではないのに回折スポットが観察されるのだろうか.

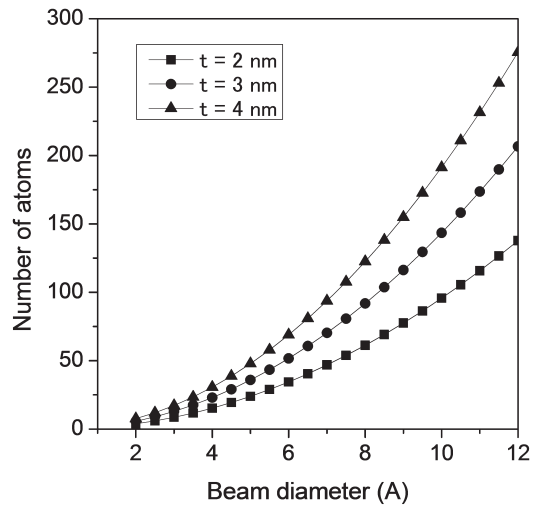


図3 試料厚さ2~4 nmの場合に電子線が通過する試料カラムの中に存在する原子数.

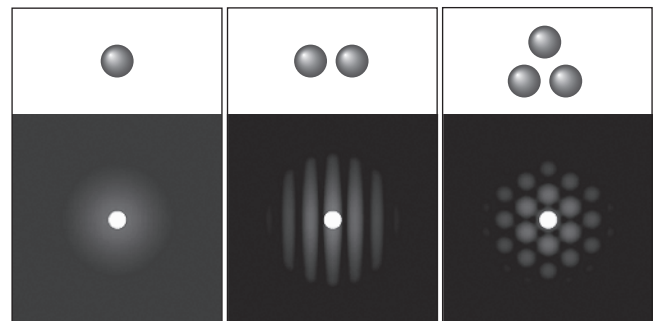


図4 金原子1, 2, および3個から得た電子回折パターンのシミュレーション. 原子2個以上の場合では相関項に起因する強度の変調が見られる.

これは原子および原子集合体からの散乱を考えることで理解できる. 図4には金原子1個, 2個, および3個から計算した電子回折パターンを示す. 原子1個の場合は散乱角が大きくなるに従って単調な強度の減少が見られ, これは原子散乱因子に対応するものである. しかし原子が2つ並んだ場合, 原子が並んでいる方向に沿って強度の変調が見られる. これは原子間の相関に起因するものである. また3個の原子を3角形に並べると, 電子回折パターンはスポット状になることもわかる. このように少数の原子であっても原子間の相関による強度の変調が起こるため, 非晶質中の局所構造からの回折においても何らかのスポット状強度が観察されることになる.

### 3. 短範囲秩序構造の観察

電子回折パターンの解釈に必要なリファレンス構造を準備するため, 第一原理分子動力学法を用いてZr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub>非晶質合金の構造モデル(原子数200個)を作製した. また, 構造モデルの短範囲秩序構造(原子クラスターと呼ぶ)の評価にはボロノイ多面体解析を使用した. 構造中に高い頻度で見られるPtを中心原子とした原子クラスターを図5に示す. 図中

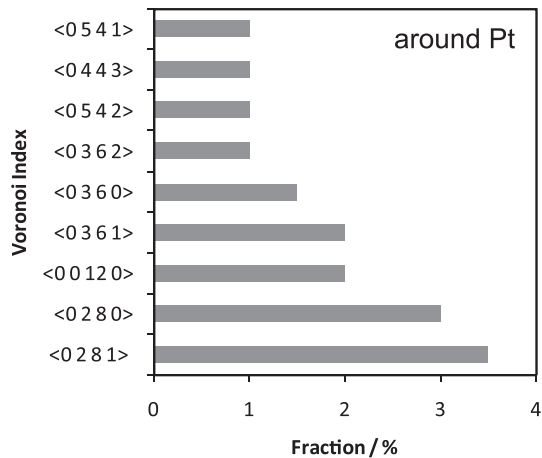


図5 分子動力学法で得られた  $Zr_{80}Pt_{20}$  非晶質合金のモデルに対するボロノイ多面体解析の結果. Pt原子を中心とした原子クラスターについて解析を行っている.

に示される数字の組はボロノイ指数であり, 中心原子と各配位原子の間に垂直2等分面を描いた時に形成される多面体(ボロノイ多面体)における3角形面, 4角形面, 5角形面, および6角形面の数をそれぞれ a, b, c, および d とした場合, 指数を  $\langle a b c d \rangle$  と表記する. 正20面体の場合は12個の配位原子が中心原子との間に作る垂直2等分面がすべて5角形になるため,  $\langle 0 0 12 0 \rangle$  と表される. 本合金では比較的5角形面の多い20面体に近い原子クラスターが多く出現することがわかる. このような原子クラスターをリファレンス構造として電子回折パターンを計算し, 実験で得られたパターンとの比較を行う.

ボロノイ多面体解析において高頻度で見出される原子クラスターに関して, 電子回折パターンのシミュレーションを行った. 具体的には, 各原子クラスターを回転させながら回折強度の変化を調べ, 強い回折スポットを与える入射パター

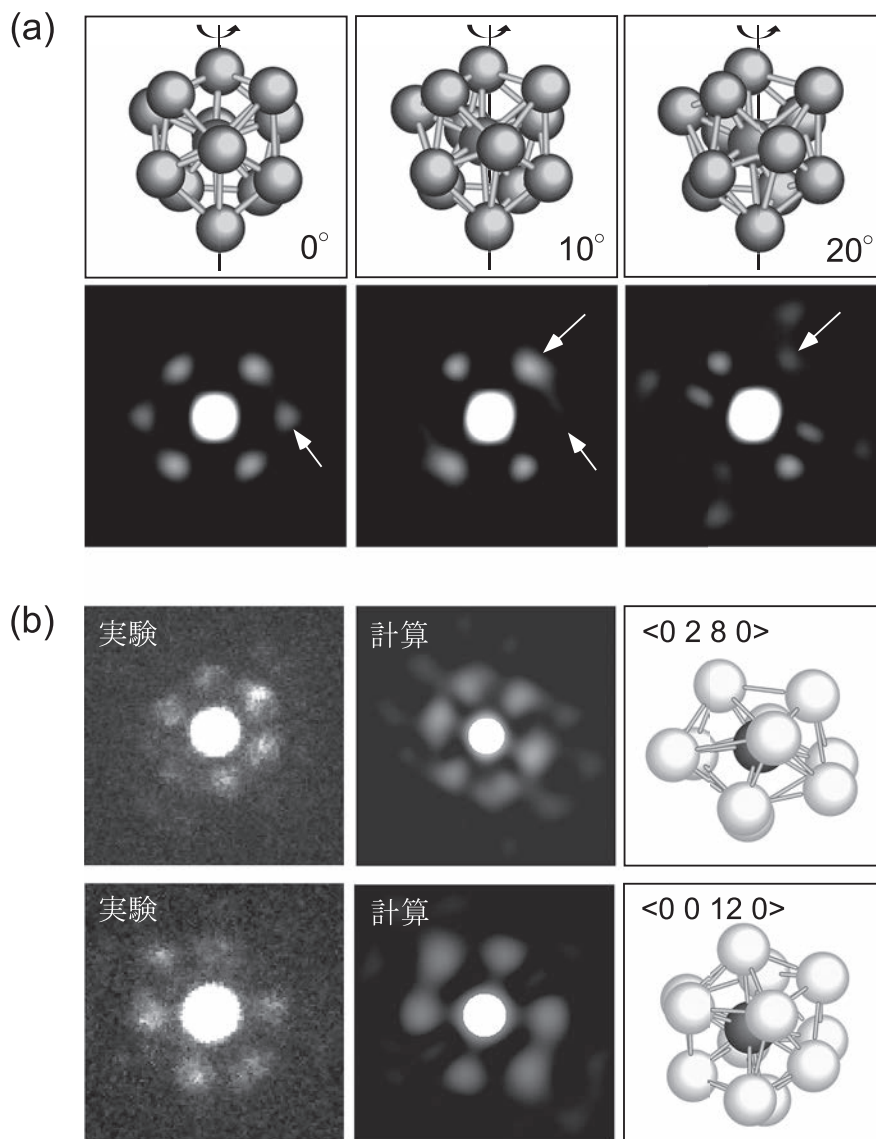


図6 (a) 原子クラスター ( $\langle 0 0 12 0 \rangle$ ) を回転させた際の回折強度の変化. 図中に示す軸のまわりに原子クラスターを回転させ, 電子回折パターンを計算している. (b) 実験で得られた電子回折パターンと計算で原子クラスターから得られたパターンの比較.

ンを探す。ここで、原子クラスターからの回折強度には強い方向依存性があり、限られた入射においてのみ強い回折強度が得られることに注意したい。実際に  $\langle 00120 \rangle$  原子クラスターを回転させた場合の回折強度の変化を図6(a)に示す。図中に矢印で示すように、原子クラスターからの強い強度の回折スポットは傾斜によって弱まっていることがわかる。この性質によって、上下に重なりがあっても原子クラスターの観察が可能となる。強い回折強度を生む方位の各原子クラスターに対し、実験と同条件での電子回折パターンの計算を行った。図6(b)には2種類の原子クラスター(ボロノイ指数  $\langle 0280 \rangle$  および  $\langle 00120 \rangle$ ) から計算された電子回折パターンの結果と、実験で得られたパターンを示している。用いた電子線の半価幅は  $0.36 \text{ nm}$  である。実験および計算から得られる各パターンについてスポットの  $Q (=4\pi/\lambda)\sin\theta$ 、ここで  $\lambda$  は電子線の波長、 $\theta$  の2倍が散乱角) の値や対称性を調べることで、結晶の場合と同様に局所構造の同定が可能である。実験のパターンはシミュレーションで得られたものによく一致しており、構造モデル中に存在する原子クラスターが実際に存在することを示唆している。また、これらのパターンは析出結晶相のものとは異なることも確認しており、回折スポットは微結晶からのものではないと判断できる。

上述したように、電子顕微鏡用試料の厚さは原子クラスターのサイズよりも大きい場合、試料厚さが電子回折パターンに与える影響を調べておく必要がある。まず我々は、試料の薄い部分の厚さを調べるためEELSを用い、 $1 \text{ nm}$  程度の微小領域からのおおよその試料厚さを見積もった。試料端から

ある程度内側に入った領域で、厚さは  $5 \text{ nm}$  以下程度と見積もられた。実験では、試料端近傍のほぼ同一厚みの領域から数多くの電子回折パターンを撮影している。原子クラスターの重なりを考慮したより現実的な状況を再現するため、強い回折スポットを出す方位(on-axis)の原子クラスターと方位がずれたもの(off-axis)を深さ方向に重ねたモデルによって電子回折のシミュレーションを行った。図7に作製した5種類の構造モデルとモデルから計算で得られた電子回折パターンを示す。すべてのモデルに同一の on-axis 原子クラスター1つが含まれており、off-axis クラスターの個数を増やすことによって試料厚さを変えている。モデル中の off-axis 原子クラスターの数が増えても得られる電子回折パターンの特徴は大きく変化しないことがわかる。実際には原子クラスターは構造的相関を持つ周辺領域となめらかに繋がっていると考えられるので、on-axis 原子クラスターからの寄与はもう少し大きくなると思われる。このように、 $3 \text{ nm}$  程度の厚さの試料に対して  $0.36 \text{ nm}$  の電子線ビームを用いた場合であれば、個々の原子クラスターの検出が可能であると結論できる。また、on-axis 原子クラスターの深さ方向の配置を変えても得られる電子回折パターンの特徴に変化は見られなかった。

#### 4. 中範囲秩序構造の観察

上述した原子クラスター(短範囲秩序構造)の観察に加え、原子クラスター同士が結合して形成される中範囲秩序構造の観察についても検討を行った。このような空間的に広がりのある中範囲秩序構造を観察するには、STEM のスキャン機能

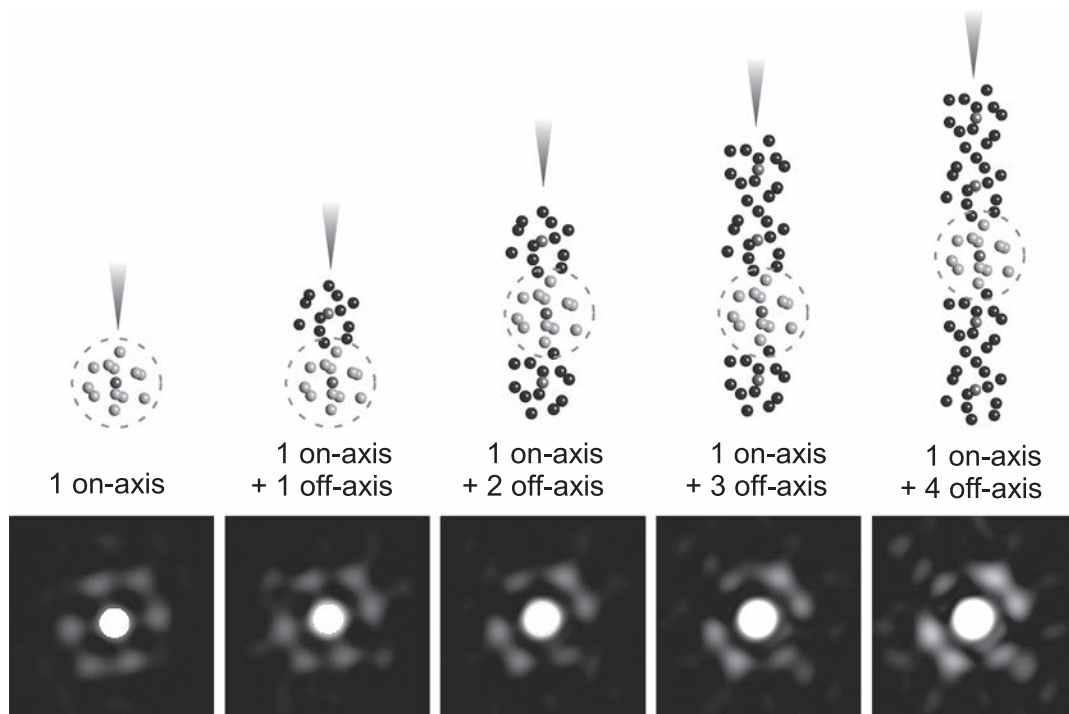


図7 試料厚さの違いによる電子回折パターンの変化。1つの on-axis 原子クラスターに対し、1つずつ off-axis 原子クラスターを増やしている。点線で囲ったものが on-axis 原子クラスター。数個の off-axis 原子クラスターが重なった場合でも、on-axis 原子クラスターからの強度が生き残っていることがわかる。

を生かした回折マッピング法が有効であると思われる。我々はGatan社のSTEM Diffraction-Imagingを用いて、非晶質合金からの回折マップの取得を試みた(図8)。具体的には、試料の薄い領域から6~8 nm四方の領域に対し、電子回折パターンを1領域あたり1000~1500枚程度取得した。取得ステップはビーム径の約半分である0.2 nmである。得られた電子回折パターン中の第一ハローリングに相当する領域を部分的に選択し、電子回折マッピングを構築すると、1~2 nm程度の大きさを有する領域が明るいコントラストとして観察された。このコントラストの意味は、ある特定の方向の回折波を生む構造がその範囲内に存在するというであり、コントラストのサイズはその構造(中範囲秩序構造)の相関長を表しているものと考えることができる。図9には様々な回折波から再構築された回折マップを示す。すべてのマップにおいて1~2 nm程度の明るいコントラスト領域が見られ、それぞれに共通する部分と共通しない部分が観察される。また、たとえハローリング全体から像を再構築しても多くの暗

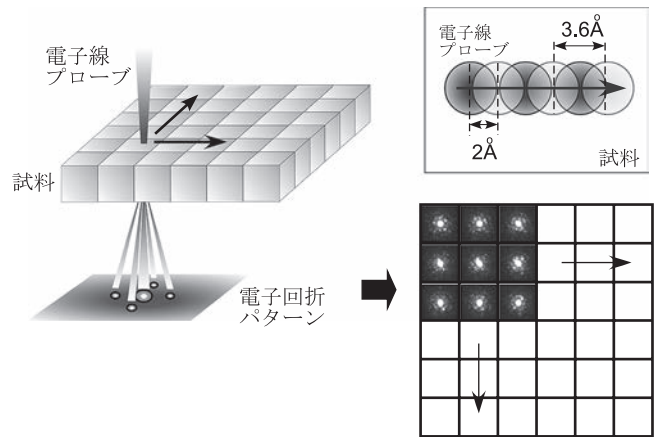


図8 STEM電子回折マッピング法の模式図。ビーム径約0.36 nmの電子線をビーム径の約半分である0.2 nmステップで走査し、各領域から電子回折パターンを取得しデータセットとして記録する。

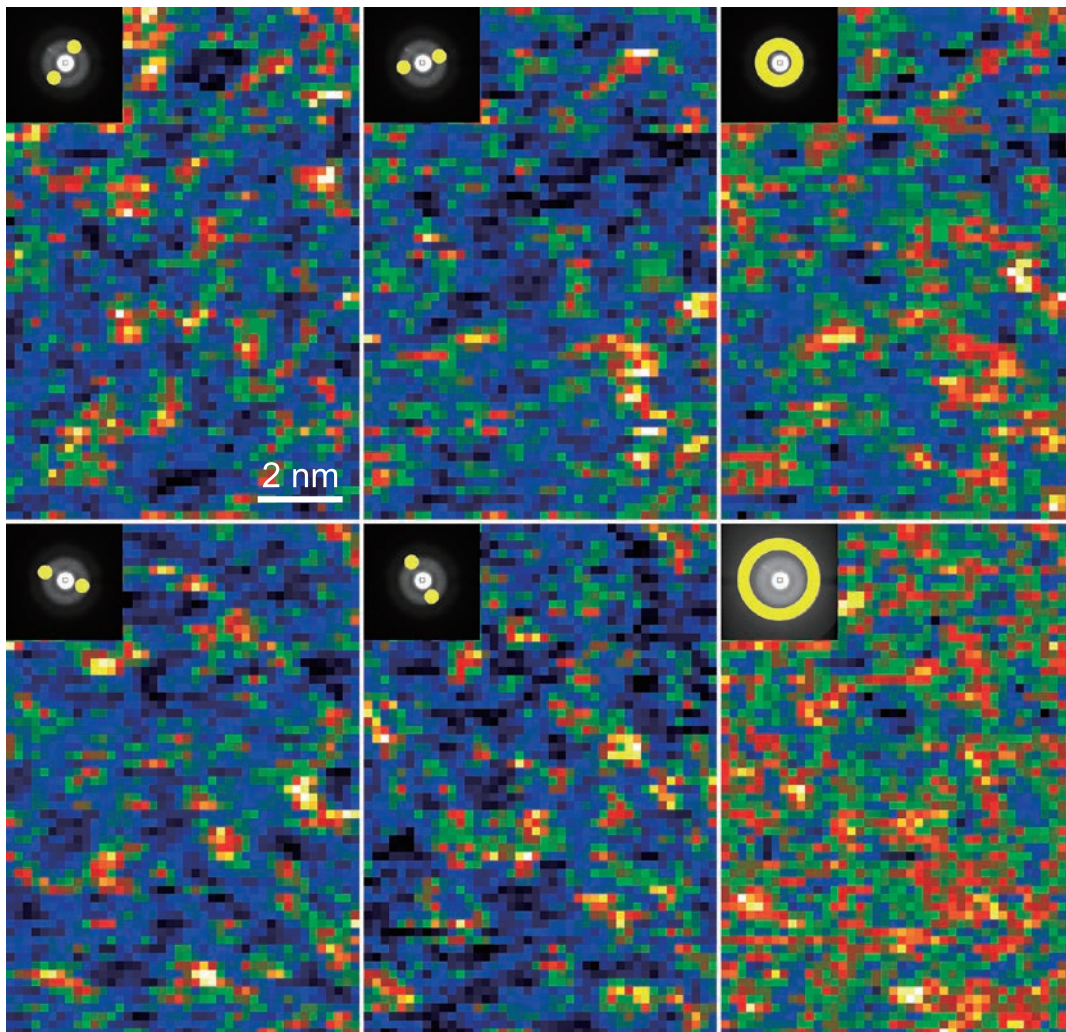


図9 様々な回折波を使って再構築した電子回折マップ。再構築に用いた回折波は図中の左上に示す。右列の2つのマップは第1および第2ハローリング全体を用いて再構築したものである。ハローリング全体から得たマップについては選択している領域が広いので、全体的に強度が弱くなる傾向にあるが、輝点の位置はそれぞれの回折波のものと一致している。

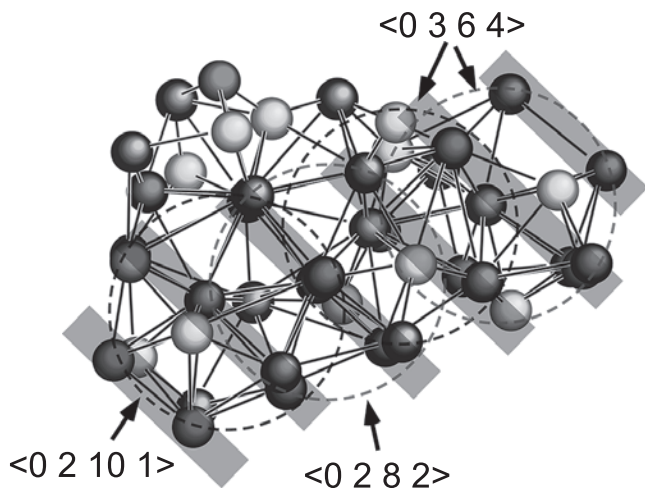


図 10 電子回折パターン中のある1つの方向の回折波が保持されるような中範囲秩序構造の例。電子回折マップには1 nm以上の広がりを持つ明るい領域が見られるが、このような多くの擬格子面を作るような原子クラスターの連なりに起因するものと思われる。

いコントラスト領域が残存することから、厚さ方向に off-axis の原子クラスターしか存在しない領域も数多くあることがわかる。これは3次元の球面的に分布する回折波の2次元断面のみを見ているためであり、このことから、本手法によって1つの on-axis 原子クラスターの観察が可能であることが示唆される。

さて、回折マップでは1~2 nm程度の大きさの同一の回折波を持つ領域が存在することが示された。これはいったいどのような構造から得られるものなのだろうか。図10に示すような類似の原子クラスターが連結されている状況を考えてみると理解できる。強い回折スポットを示す on-axis 原子クラスターは回折波と垂直な擬格子面を作っているが、原子クラスター同士がある程度の方位関係を持って連結している場合には、図のように擬格子面も連続して保持される。このような場合に、同一の回折波を作り出す領域が広がりを持つことが可能であり、回折マップに明るいコントラスト領域として観察されるものと思われる。この領域の大きさは個々の原子クラスターの特徴に関係すると予想されるが、この点については今後の課題である。また、得られた電子回折パターンのセットを再現するような構造モデルの作製についても現在進行中である。

## 5. さいごに

従来の回折手法では試料全体からの構造情報をもとに平均構造を解析するため、非晶質構造の短範囲秩序の情報を直接得ることは難しかった。そこで、我々は電子線を0.3~0.4 nm程度まで絞り込み、試料の薄い領域を用いることによって、回折に寄与する体積をできる限り減らすことを試みた。その結果、得られた電子回折パターンは明瞭な回折スポットから成るシンプルなものであり、原子クラスター（短範囲秩序構

造）から計算で得られたものとして解釈できた。またSTEMのスキャン機能を利用して回折マッピングを得ることにより、中範囲秩序構造の観察も可能になってきている。今後の展開として、非晶質合金以外の様々な非晶質物質への応用、極小集束絞りの開発によるデータの改善、中範囲秩序構造の実験データに基づくモデリングなどが挙げられる。ここで紹介したSTEM電子回折法と従来から非晶質構造解析に多く使われてきたX線回折法や中性子線回折法などを相補的に上手く利用することで、非晶質構造のより深い理解が今後期待される。

## 謝 辞

本研究は、文部科学省世界トップレベル研究拠点（WPI）プログラム、及び文部科学省科学研究補助金・基盤研究（B）及び挑戦的萌芽研究の補助を得て実施されたものであり、記して謝意を表します。電子回折の実験及びシミュレーションに関して有益なご助言を頂いた大阪大学・弘津禎彦教授に感謝の意を表します。計算機シミュレーションにおいてご尽力いただいた東北大学・藤田武志博士に感謝致します。また、非晶質合金試料を提供頂いた名古屋大学・長谷川正教授、東北大学・才田淳治教授、及び東北大学・西山信行特任教授に謝意を表します。

## 文 献

- 1) Krivanek, O.L., Gaskell, P.H. and Howie, A.: *Nature*, 262, 454-457 (1976)
- 2) Hirotsu, Y., Ohkubo, T. and Matsushita, M.: *Microsc. Res. Tech.*, 40, 284-312 (1998)
- 3) Hirata, A., Hirotsu, Y., Nieh, T.G., Ohkubo, T. and Tanaka, N.: *Ultramicroscopy*, 107, 116-123 (2007)
- 4) Yamasaki, J., Mori, M., Hirata, A., Hirotsu, Y. and Tanaka, N.: *Ultramicroscopy*, 151, 224-231 (2015)
- 5) Hirata, A., Hirotsu, Y., Matsubara, E., Ohkubo, T. and Hono, K.: *Phys. Rev. B*, 74, 214206 (2006)
- 6) Hirata, A., Morino, T., Hirotsu, Y., Itoh, K. and Fukunaga, T.: *Mater. Trans.*, 48, 1299-1303 (2007)
- 7) Hirata, A., Hirotsu, Y., Amiya, K. and Inoue, A.: *Phys. Rev. B*, 78, 144205 (2008)
- 8) Hirata, A., Kuboya, S., Hirotsu, Y. and Nieh, T.G.: *J. Alloy. Compd.*, 483, 64-69 (2009)
- 9) Hirata, A., Guan, P., Fujita, T., Hirotsu, Y., Inoue, A., Yavari, A.R., Sakurai, T. and Chen, M.: *Nature Mater.*, 10, 28-33 (2011)
- 10) Hirata, A., Kang, L.J., Fujita, T., Klumov, B., Matsue, K., Kotani, M., Yavari, A.R. and Chen, M.W.: *Science*, 341, 376-379 (2013)
- 11) Hirata, A. and Chen, M.W.: *J. Non-Cryst. Solids*, 383, 52-58 (2014)
- 12) Cowley, J.M. and Spence, J.C.H.: *Ultramicroscopy*, 3, 433-438 (1979)
- 13) Cowley, J.M.: *Ultramicroscopy*, 18, 11-17 (1985)
- 14) Cowley, J.M.: *Ultramicroscopy*, 90, 197-206 (2002)
- 15) Miracle, D.B.: *Nature Mater.*, 3, 697-702 (2004)
- 16) Sheng, H.W., Luo, W.K., Alamgir, F.M. and Ma, E.: *Nature*, 439, 419-425 (2006)
- 17) Fukunaga, T., Itoh, K., Otomo, T., Mori, K., Sugiyama, M., Kato, H., Hasegawa, M., Hirata, A., Hirotsu, Y. and Hannon, A.C.: *Intermetallics*, 14, 893-897 (2006)