

高角度分解能チャネリング EELS によるサイト選択的結晶場分裂の測定

名古屋大学院工学研究科 西田育生 巽 一 巖 武藤俊介

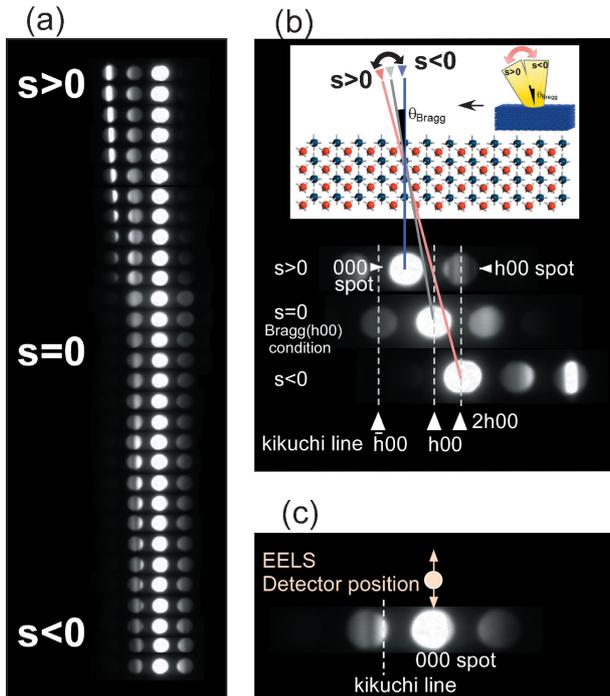


Fig. 1 (a) 励起誤差 s の変化に伴った回折図形の変移. (b) 励起誤差 s の符号による, 菊池線と回折スポットの相対的な位置関係. (c) HARECES 測定時の EELS 検出器の位置. (000 スポットから菊池線に平行にずらす.)

透過型電子顕微鏡において, 特定の原子面及び原子カラムに電子が局在して伝搬する電子チャネリング効果を用いた ALCHEMI 法(atom location by channeling enhanced microanalysis)の応用として, 我々は, 局所的な電子構造解析の手法であるサイト選択的 EELS 測定⁽¹⁾をさらに精密なものとするを目標としている. そのために Gatan® Digitalmicrograph™ 上で EEL スペクトルのエネルギードリフト補正積算プログラム⁽²⁾と連動して作動するデジタル制御ビームロッキング EELS システム(Fig. 1)を開発した(高角度分解能チャネリング EELS (HARECES)). 本稿では, 軟磁性材料として広く用いられているスピネル型フェライトの一つである CoFe_2O_4 において本手法を適用した例を示す. CoFe_2O_4 は Fe^{3+} イオンが四面体サイト(Fe_{tet})と八面体サイト(Fe_{oct})に存在する逆スピネル型結晶構造をもち, 各原子サイトが(400)面上に互い違いに存在している. HARECES 及び多変量スペクトル分解法(MCR: Multivariate Curve

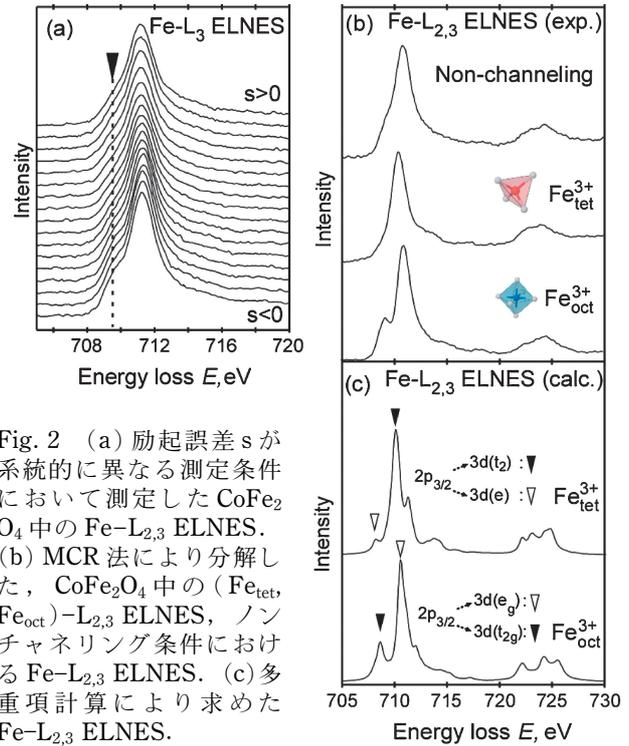


Fig. 2 (a) 励起誤差 s が系統的に異なる測定条件において測定した CoFe_2O_4 中の $\text{Fe}-L_{2,3}$ ELNES. (b) MCR 法により分解した, CoFe_2O_4 中の (Fe_{tet} , Fe_{oct})- $L_{2,3}$ ELNES, ノンチャネリング条件における $\text{Fe}-L_{2,3}$ ELNES. (c) 多重項計算により求めた $\text{Fe}-L_{2,3}$ ELNES.

Resolution⁽³⁾)を用いることで, 結晶中の原子サイト毎の電子状態を得ることができる.

高角度分解能チャネリング EELS 測定の結果に, MCR を応用し原子サイト毎のスペクトルに分解し(Fig. 2(a),(b)), 各原子サイトにおけるスペクトル形状の違いを顕著に見出した. 多重項計算より求められた各原子サイトにおけるスペクトル(Fig. 2(c))との比較により, それぞれの原子サイトにおける電子状態を選択的に測定できたことがわかる. スペクトル形状の違いは, Fe^{3+} イオンが存在する 2 種の原子サイト(この場合, 酸素原子の配位環境)に依存したものであり, 3d 軌道の結晶場分裂の違いを反映している.

文 献

- (1) K. Tatsumi and S. Muto: J. Phys. Condens. Matt., **21** (2009), 104213.
- (2) Y. Sasano and S. Muto: J. Electron Microsc., **57** (2008), 149–158.
- (3) S. Muto, T. Yoshida and K. Tatsumi: Mater. Trans., **50** (2009), 964–969.

(2009年7月23日受理)

Measurement of Crystal Field Splits by High Angular Resolution Electron Channeling EEL Spectroscopy; Ikuo Nishida, Kazuyoshi Tatsumi, Shunsuke Muto (Department of Materials, Physics and Energy Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: site selective, HARECES, electron channeling, spinel-ferrite, crystal field splits

TEM specimen preparation: ion milling by 4 keV Ar at R.T. TEM utilized: JEM-2100 (200 kV)

Observation condition: EELS, diffraction mode