

STEM 電子回折法による非晶質物質の 局所構造解析

平田 秋彦¹⁾ 陳 明偉²⁾

1. はじめに

非晶質物質のような周期性を持たない構造を明らかにすることは非常に難しい⁽¹⁾。周期性を持つ結晶構造の場合には、回折曲線に現れる鋭いブラッグ反射を解析することにより、正確に原子配列を求めることが基本的に可能である。しかしながら非晶質構造の場合、回折曲線には鋭いブラッグ反射は現れず、ブロードなピークがいくつか見えるだけである。このブロードな曲線から実空間の構造の特徴を知るためには、フーリエ変換により動径分布関数を求め、原子間距離や配位数を求める手法を用いる。近年では高輝度線源を使うことで高散乱角側の情報が得られるため、動径分布関数の精度が格段に高くなり、細かいピークの分離が可能になってきている⁽¹⁾。また実際の非晶質物質は複数の元素種を含むため、それぞれの構成元素の配位環境を調べる方法としては、X線吸収微細構造法、X線異常散乱法、中性子零散乱合金の利用、あるいはX線と中性子線の相補利用などのテクニックがこれまで用いられてきた⁽²⁾⁻⁽⁶⁾。これらの手法によって非晶質物質の解析が系統的に行われ、多くの有益な知見が得られてきた。

上述したような解析は試料全体からの平均構造を定量的に知るのに適しているが、一方で特に非晶質物質の場合、局所的な構造データも相補的に必要な場合もあると考えられる。このような目的で、これまで透過電子顕微鏡を用いた非晶質の観察が試みられてきている。透過波と回折波を干渉させて得られる多波干渉像(高分解能像)では、ノイズに埋もれた非晶質の局所構造の情報を引き出すことが可能である。弘津らは特に非晶質金属について系統的な実験・像シミュレーション

を行い、ある最適なディフォーカス条件において比較的発達した秩序構造を観察できることを示した⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。また、電子顕微鏡による像観察に加えて、1 nm 程度に絞った電子線を使ったナノビーム電子回折による局所構造観察も様々な系で行われてきている⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾。得られた回折パターンには例外なくスポット状の強い強度が観察され、局所構造を反映したシグナルであると考えられる。しかし、多くの非晶質金属で得られたパターンは結晶のものとは異なり解釈が未だ十分になされていない。そこで、今回はサブナノメートル(0.3–0.4 nm)まで絞った電子線を使って非晶質金属の局所領域から電子回折を撮影し、可能な限り回折に寄与する原子数を少なくすることにより、非晶質金属の短範囲秩序構造として知られる原子クラスターからの情報を得ることを目的として研究を行った⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾。

2. 実験・解析手法

本研究では、高輝度なフィールドエミッション電子銃を搭載した走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いてサブナノメートルスケールの電子線を準備し、非晶質金属試料の薄い領域(~5 nm 以下)から電子回折パターンを得て局所構造の観察を行う(図1)。走査機能のついていない透過電子顕微鏡(TEM)でもナノ電子回折は撮影可能であるが、走査機能があれば電子線の照射位置を原子レベルで制御できるため、適切な試料箇所を選んだ精度の高い実験が可能となる。また、EDSあるいはEELSマップと同様に回折マップを得ることもできるため、隣り合う原子クラスターの繋がりまで議論できる可能性がある。

電子線をサブナノメートルスケールまで絞って非晶質金属

* 東北大学原子分子材料科学高等研究機構; 1) 准教授 2) 教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1) Structure Analysis of Amorphous Materials Using a STEM Electron Diffraction Method; Akihiko Hirata and Mingwei Chen (WPI-AIMR, Tohoku University, Sendai)

Keywords: amorphous materials, short range order, medium range order, electron diffraction, scanning transmission electron microscopy (STEM)

2015年10月5日受理[doi:10.2320/materia.55.8]

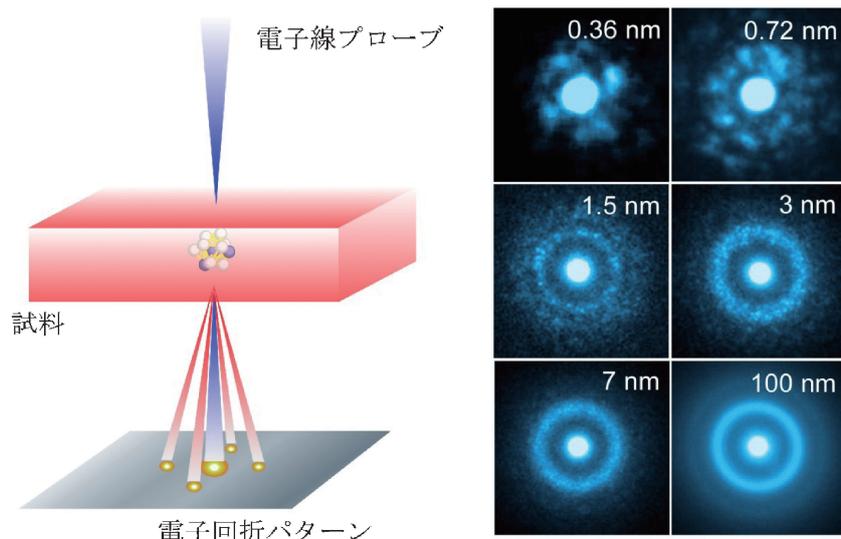


図1 STEM電子回折法による非晶質物質の構造解析の模式図(左)と非晶質金属から得た様々なサイズの領域からのナノ・サブナノ電子回折パターン(右). 制限視野電子回折では非晶質特有のハローパターンを呈しているが、ビームサイズが小さくなると離散的な回折スポットへと変化する⁽¹⁴⁾.

を観察するとハローリングではなく、必ず図1のようなスポット状強度が得られる。これは決してナノ結晶が見えているわけではなく、あくまでも対称性の低い、非晶質の局所構造から得られるものである。図2には1-3個の原子から得られる電子回折パターンの計算結果を示す。原子1個の場合は原子散乱因子を反映したブロードな強度分布であるが、2個になると個々の原子からの散乱に加え原子同士の相関項が現れるため、パターンに強度極大が出てくる。さらに3個の原子が三角形的に並ぶとこの入射では強度極大がスポット状になる。このように、2個以上の原子が配列していれば、たとえ対称性の低い構造であっても相関項によって何らかの強度極大が観察されることになり、十数個の原子を含む非晶質の局所構造からスポット状の強度が見えることは不思議ではない。ただ原子の個数が多くなると、このような局所構造は空間的に一様にランダム分布すると考えられるため、強度は3次元的なハローリングに近づいていく(図1)。

非晶質金属の原子クラスターからの情報を得るためには、少なくとも原子クラスターと同程度のサイズの電子線を使用する必要がある。系にもよるが、原子クラスターのおおよその直径は0.7-0.9 nmであるため、ビームの広がりや考慮を入れ、本実験では半価幅が0.3-0.4 nmになるように調整した。ここで、集束レンズ絞りは通常のものより小さい5 μm径のものを取り付けており、集束角はおよそ3.3 mradである。図3には通常のSTEM像観察と今回用いたSTEM電子回折での光路図を示している。通常のSTEM像観察では比較的大きい集束絞りを使うため、ビーム径は小さくなるものの集束角は大きくなり、得られる電子回折スポットは広がってお互いに重なり合ってしまう。このようにビーム径と集束角はトレードオフの関係にあり、明瞭な電子回折パターンを微小な領域から得るためには適切な条件設定が必要となる。

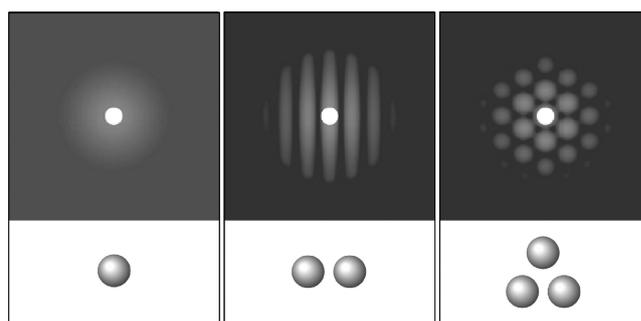


図2 原子1, 2, および3個から得た電子回折パターンのシミュレーション。原子2個以上の場合では相関項に起因する強度の変調が見られる。

実験で得られた電子回折パターンを解釈するために、リファレンスとなる実空間の原子モデルが必要である。本研究では、第一原理分子動力学法で原子数200個程度を含む非晶質金属の構造モデルを作製し、これから得られた原子クラスターに対して電子回折の計算を行い実験と比較した。

3. 非晶質金属の短範囲秩序構造の観察⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾

これまで非晶質金属の短範囲局所構造として議論されてきている原子クラスターの直接的な観察を本研究での目的としている。我々は上述したように電子線を最適な条件で絞ることにより、個々の原子クラスターの観察を試みた。ここでは、試料中に埋まった個々の原子クラスターが何故観察できるのかをまず議論し、その後、特に重要と考えられている20面体原子クラスターの特徴を調べることにする。

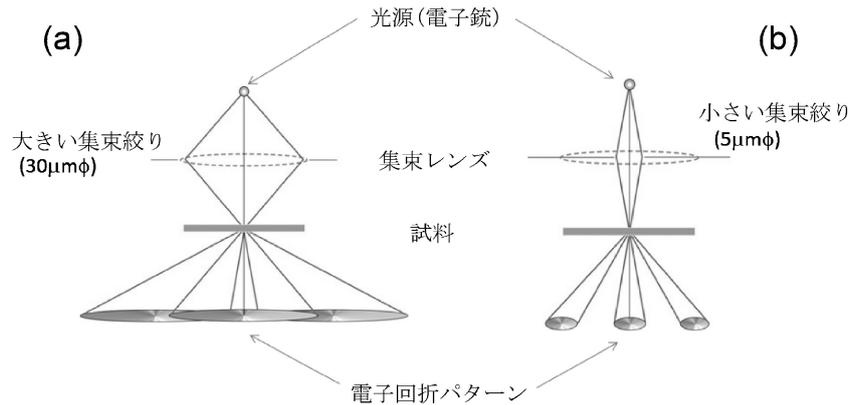


図3 (a) 通常のSTEM観察法と(b)本研究で用いたSTEM電子回折法における光路図の比較。

(1) なぜ局所構造が観察できるのか？

典型的な非晶質金属である $Zr_{66.7}Ni_{33.3}$ から直径 $\sim 0.3-0.4$ nmの電子線を用いて得られた電子回折パターンを図4に示す。透過波を中心としたスポットが2-3組の対をなしており、2次元的パターンを形成している。このような2次元的パターンが得られることで、散乱ベクトル間の角度の情報まで得ることができる。また図には実験で得られたパターンに加え、原子クラスターから計算したパターンも示しており、両者はよく一致する。試料の厚さ方向に原子クラスターは重なっているにも関わらず、何故1つの原子クラスターから得られるパターンと良い一致を示すのだろうか？これは次に説明するように回折強度は原子クラスターの方位に強く依存し、ある方位の原子クラスターのみが強いコントラストで観測されるからである。

図5には原子クラスターをある方位から徐々に回転させ、傾いた方位から観察した場合に、電子回折の強度がどのように変化するか計算した結果を示している。原子クラスターは図に示すようなある軸を中心に回転させ、回折パターン中に矢印で示すスポットの強度の変化をプロットした。 0° 付近では強い強度を示すが、回転するに従って強度は低下し、 10° 付近ではバックグラウンドレベルまで落ち込むことがわかる。このように、原子クラスターの方位によってスポットの強度は著しく変化し、バックグラウンドレベルの強度しか示さない方位が多く存在する。この性質により試料厚さ方向にいくつかの原子クラスターが重なってもある方位の原子クラスターのみを選択的に観察することが可能である。

上述したように、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の全強度に与える影響を調べておく必要がある。試料端からある程度内側に入った領域の厚さは約3-5 nmと見積もられ、その領域から多くの電子回折パターンを撮影した。試料厚さ方向に原子クラスターの重なりを考慮した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6に4種類の構造

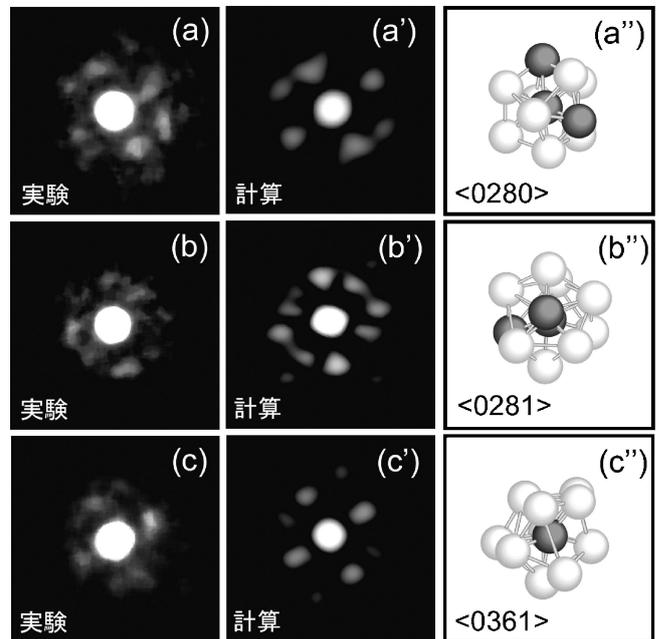


図4 短範囲秩序構造(原子クラスター)から得られたSTEM電子回折パターン。(a)-(c) 実験で得られた回折パターン、(a')-(c') 原子クラスターから計算した回折パターン、および(a'')-(c'') 計算に用いた原子クラスター構造モデル⁽¹⁴⁾。図中に示される数字の組はポロノイ指数であり、中心原子と各配位原子の間に垂直2等分面を描いた時に形成される多面体(ポロノイ多面体)における3角形面、4角形面、5角形面、および6角形面の数をそれぞれa, b, c, およびdとした場合、指数を〈a b c d〉と表記する。

モデルとそれら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方位を向いた 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変えている。off-axis 原子クラスターの個数が増えても得られる電子回折パターンの特徴は on-axis クラスターのみからのものと比べ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周辺構造となめらかに繋がっていると考えられる

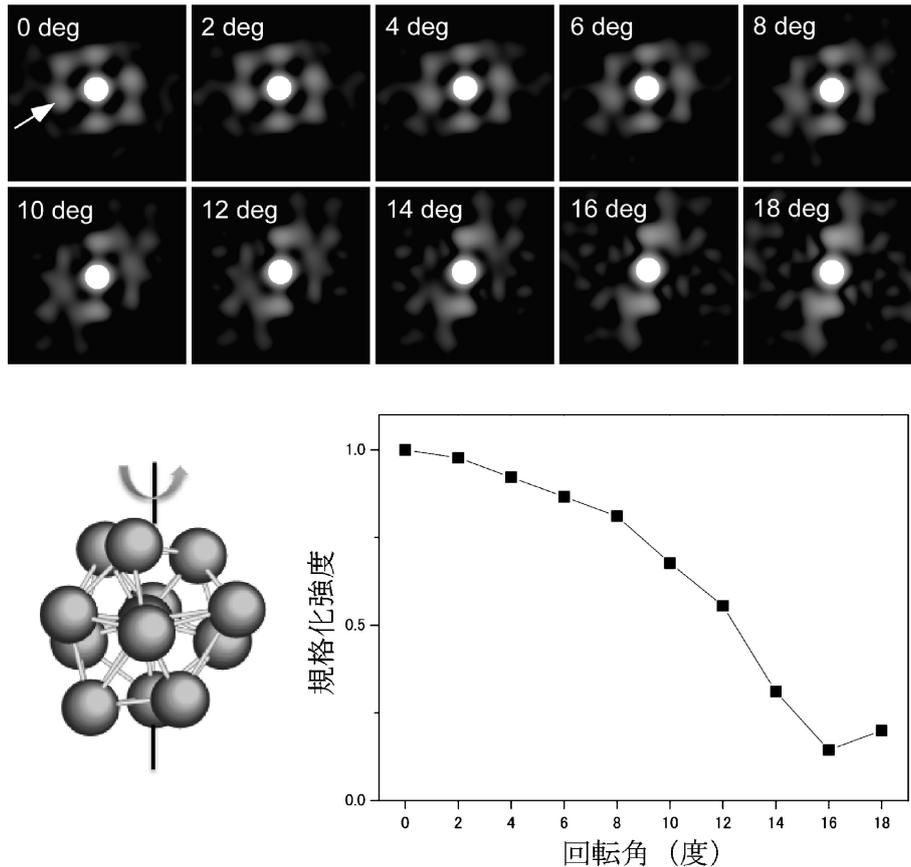


図5 原子クラスター($\langle 0\ 0\ 12\ 0 \rangle$)を回転させた際の回折強度の変化. 原子クラスターを図中に示す軸のまわりに回転させ、電子回折パターンを計算している. 回折パターン中に矢印で示すスポットの強度変化をプロットしたものを右下に示している.

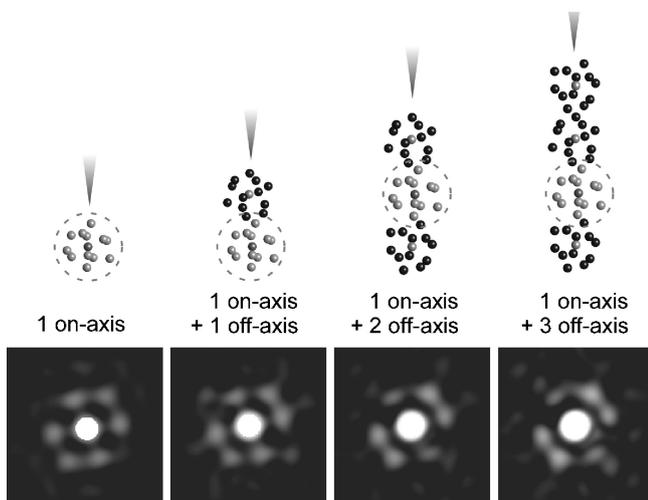


図6 試料厚さの違いによる電子回折パターンの変化. 1つの on-axis 原子クラスターに対し、1つずつ off-axis 原子クラスターを増やしている. 点線で囲ったものが on-axis 原子クラスター. 数個の off-axis 原子クラスターが重なった場合でも、on-axis 原子クラスターからの強度が支配的であることがわかる.

ので、on-axis 原子クラスターからの寄与はさらに大きくなると思われる. 計算に用いた原子クラスターの直径は 0.8–0.9 nm であるため、3–5 nm 程度の厚さの試料であれば、個々の原子クラスターの検出が可能である.

(2) 20面体局所構造の特徴

金属の過冷却液体中で20面体構造が局所的に安定であることが Frank により提案されて以来⁽¹⁷⁾、非晶質金属の重要な局所構造として20面体構造が長い間議論されてきている. 本研究では、これまで報告されている構造モデルにおいて20面体局所構造が比較的多く存在し、かつ正20面体準結晶相が準安定相として存在する $Zr_{80}Pt_{20}$ ⁽¹⁸⁾に着目し、その局所構造について電子回折を用いて調べた.

図7には0.3–0.4 nm 径の電子線を用いて非晶質 $Zr_{80}Pt_{20}$ から得られた特徴的な電子回折パターンを示す. 上述したように、本合金系では正20面体クラスターの存在の可能性があるため、5回、3回、および2回軸入射からのパターンを計算して実験との比較を行った. しかし、実際に撮影されたパターンには明瞭な正20面体対称を示すものは見いだせなかった. 最も正20面体対称に近いものでは、図に示すような不完全な対称性を持つパターンが観察された. このような不完全な20面体的パターンは、分子動力学モデル中に頻繁

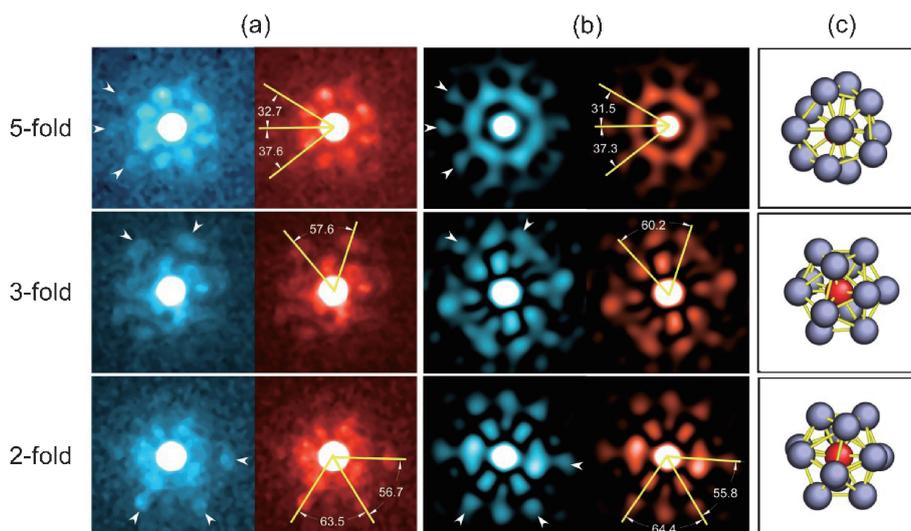


図7 非晶質 $Zr_{80}Pt_{20}$ から得られた3種類の特徴的な電子回折パターン. (a) 実験で得られたパターン, (b) (c) に示す歪んだ20面体原子クラスターから得たパターン. 実験のパターンは正20面体原子クラスターの5, 3, および2回軸に近いパターンであるが, 対称性が崩れており, 歪んだ20面体原子クラスターからの5, 3, および2回軸パターンとして解釈できる⁽¹⁵⁾.

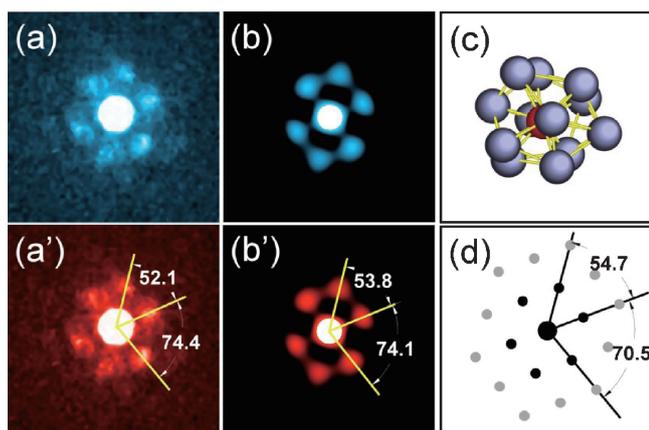


図8 非晶質 $Zr_{80}Pt_{20}$ において頻繁に見られる電子回折パターンの特徴. (a) (a') 実験で得られたパターン, (b) (b') (c) に示す原子クラスターから計算で得たパターン, (d) 面心立方構造 (fcc) の [110] 入射パターン. パターンはシンプルなものであり, 第1ハローリングの位置に現れる比較的少数の強度の強いスポットで構成されている⁽¹⁵⁾.

に見られる大きく歪んだ20面体から得られるものと良い一致を示すことが明らかとなった. この歪みは原子サイズの差から生じる程度の小さなものではなく, 第一近接原子までの原子間距離が 0.7-0.9 nm 程度の分布を持つ大きなものである.

本合金において最も頻繁に観察される回折パターンは図8に示すような比較的シンプルで強い強度を示すものであった. このパターンの起源を調べるため, 図7で示した歪んだ20面体構造と同じものを回転させながら回折強度の変化を調べたところ, 5回軸入射からわずかに傾けると現れるものであることが明らかとなった. このような特徴は正20面

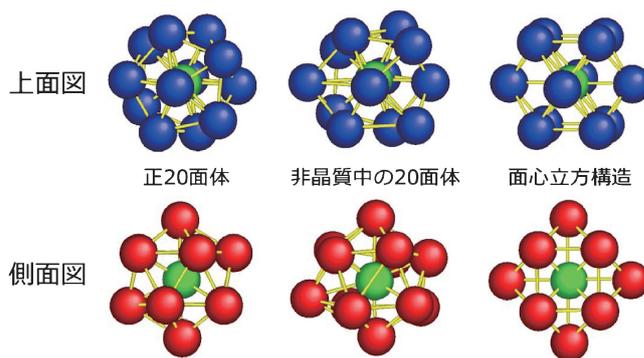


図9 正20面体原子クラスター, 非晶質金属中で観察された代表的な20面体原子クラスター, および面心立方構造 (fcc) 原子クラスターの比較⁽¹⁵⁾.

体では見られず, 20面体が大きく歪んだことにより得られる特徴的なパターンである. また, このパターンは図に示すように面心立方構造の [110] 入射のパターンにも似ており, 構造の類似性が予想される. 実際, 構造を詳細に調べると, 歪んだ20面体クラスターは正20面体構造と面心立方構造の中間的な特徴を持っていることがわかった. 3者の構造の比較を図9に示す. しかしこのような類似性はあるものの対称性は著しく低いため, 歪んだ20面体クラスターは非晶質特有の局所構造と言えるであろう.

4. 非晶質金属の中範囲秩序構造の観察⁽¹⁶⁾

これまで示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連結して作られる中範囲秩序構造の観察についても検討を行った. 空間的に広がりのある

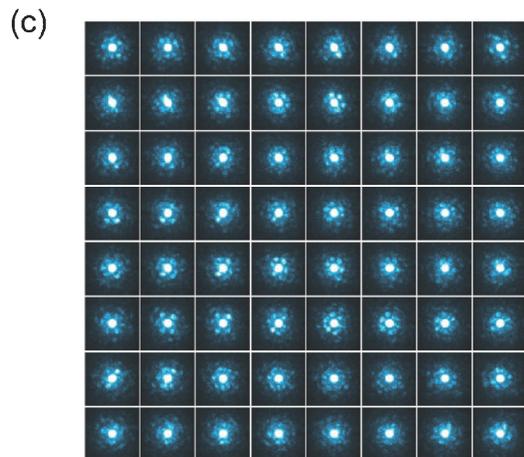
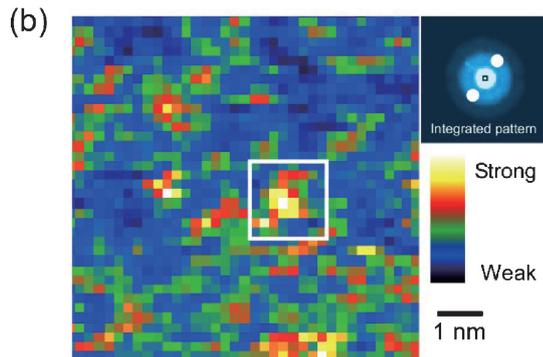
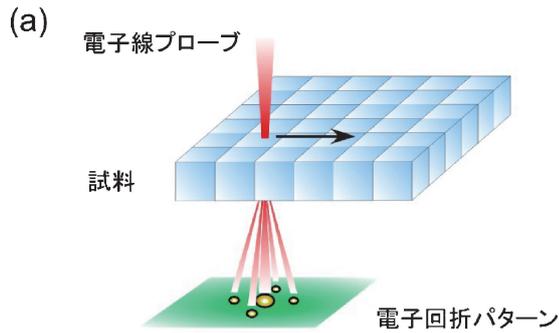


図10 金属ガラスから得た電子回折マッピング。(a) マッピング実験の模式図、(b) 第一ハローリングの一部を用いて再構成した電子回折マップ。(c) (b)において四角で示された領域から得られた電子回折生データ。取得ステップは0.2 nmである。

中範囲秩序構造を観察するには、STEMのスキャン機能を活用した回折マッピング法が有効である。我々は、図10に示すように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。各パターンは0.2 nm(ビーム径の約半分)の間隔で取得した。ここで用いた試料は現時点で世界最大サイズが得られているPd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀バルク金属ガラス⁽¹⁹⁾である。電子回折パターン中の第一ハローリングに相当する範囲を選択し、その強度を各ピクセルに示すことにより電子回折マップを再構築すると、1-2 nm程度の大きさの領域が明るいコントラ

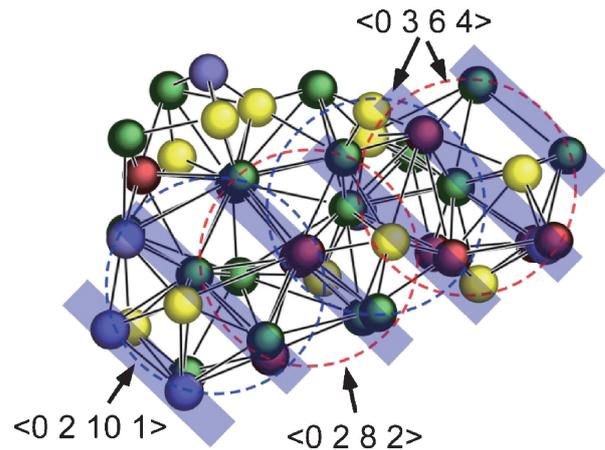


図11 電子回折パターン中のある1方向の回折波が保持されるような中範囲秩序構造の例。電子回折マップには1 nm以上の広がりを持つ明るい領域が見られるが、このような多くの擬格子面を作るような原子クラスターの連なりに起因するものと思われる。

ストとして観察された。このコントラストは、ある特定の方向の回折波を保つ構造領域が存在するというものであり、コントラストのサイズはその構造(中範囲秩序構造)の相関長に対応していると言える。また、ハローリング全体からマップを再構築しても多くの暗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。実際、これらの領域から得られた電子回折パターンには強い強度のスポットは観察されない。このことから、本手法によって1つのon-axis原子クラスターが観察可能であることは理にかなっていると言える。

回折マップでは1-2 nm程度の大きさの同一の回折波を生む領域が存在することが示された。この構造的な起源は、図11に示すような類似の原子クラスターが連結されたものであると理解できる。強い回折スポットを示すon-axis原子クラスターは回折ベクトルと垂直な擬格子面を形成しているが、原子クラスター同士が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るのが可能であり、中範囲秩序構造を形成するものと思われる。擬格子面は結晶の格子面と異なり、長距離にわたって保つことができないため、その範囲はマップに示されるように1-2 nm程度に限られるが、この距離は前述した原子クラスターの歪みと関係があると予想される。

5. ま と め

非品質構造は周期性が無いため、構造の理解が本質的に困難であることから、様々な視点からの解析が必要である。本研究では特に非品質の局所構造情報に注目し、電子線を

