最近の研究

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,1nm 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,ビームの広がりを考慮に 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5µm 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~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 りも大きいため, 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

(a) 実験	(a') 計算	(a") <0280>
(b) 実験	(b') 計算	(b") <0281>
(C)	(C') 計算	(C'')

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 〈abcd〉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(<00120))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 Zr₈₀Pt₂₀⁽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Zr₈₀Pt₂₀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 Zr₈₀Pt₂₀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 Zr₈₀Pt₂₀ 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⁾

これまでに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 $Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$ 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1nm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ことであり,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 対応していると言うことができる.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. このことからも,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ことが可能であり,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

非晶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 研究では特に非晶質の局所構造情報に注目し、電子線を

0.3-0.4 nm 程度まで絞り込むことによって局所からの電子 回折パターンを得ることを試みた.その結果,非晶質金属か ら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 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. 原子クラスターからの回折強 度は方位に強く依存するため、試料厚さ方向に数個が重なっ ていても、個々の原子クラスターからの回折を得ることが可 能である.また、20面体局所構造が期待される合金系にお いて電子回折を観察した結果,20面体構造の存在が示され たが、頻繁に観察されるパターンは大きく歪んだ20面体構 造に起因するものであることが明らかとなった. このような 歪んだ原子クラスターが連結して空間を埋め, 稠密な構造を 形成していると考えらえる. また STEM の走査機能を利用 した電子回折マッピングを取得することで、隣り合う原子ク ラスターの関係を調べることができ、中範囲秩序構造の解析 が可能である.近年、中範囲秩序構造と構造緩和・変形など のダイナミクスの相関が盛んに議論されており⁽²⁰⁾⁽²¹⁾,ここ で紹介したような STEM 電子回折を用いた観察手法は今後 ますます重要になると思われる.

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、および文部科学省科学研究補助金・基盤研究 (B)(課題番号:24360260)および挑戦的萌芽研究(課題番 号:24656400)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.電子回折の実験およびシミュレーションに 関して有益なご指導・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.分子動力学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、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、および東北大学・西山信行特任教授 に謝意を表します.

文 献

- (1) 鈴谷賢太郎, 小原真司:まてりあ, 41(2002), 206-215.
- (2) E. Matsubara and Y. Waseda: Mater. Trans. JIM, **36**(1995), 883–889.
- (3) Y. Waseda: Anomalous X-Ray Scattering for Materials Characterization, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2002).
- (4) 福永俊晴:日本金属学会会報,26(1987),481-489.

- (5) T. Fukunaga, K. Itoh, T. Otomo, K. Mori, M. Sugiyama, H. Kato, M. Hasegawa, A. Hirata, Y. Hirotsu and A. C. Hannon: Intermetallics, 14(2006), 893–897.
- (6) T. Fujita, K. Konno, W. Zhang, V. Kumar, M. Matsuura, A. Inoue, T. Sakurai and M. W. Chen: Phys. Rev. Lett., 103 (2009), 075502.
- (7) Y. Hirotsu, T. Ohkubo and M. Matsushita: Microsc. Res. Tech., 40(1998), 284–312.
- (8) T. Ohkubo and Y. Hirotsu: Phys. Rev. B, 67(2003), 094201.
- (9) A. Hirata, Y. Hirotsu, T. G. Nieh, T. Ohkubo and N. Tanaka: Ultramicroscopy, **107** (2007), 116–123.
- (10) A. Hirata, Y. Hirotsu, E. Matsubara, T. Ohkubo and K. Hono: Phys. Rev. B, **74**(2006), 214206.
- (11) A. Hirata, T. Morino, Y. Hirotsu, K. Itoh and T. Fukunaga: Mater. Trans., 48(2007), 1299–1303.
- (12) A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Amiya and A. Inoue: Phys. Rev. B, 78 (2008), 144205.
- (13) A. Hirata, S. Kuboya, Y. Hirotsu and T. G. Nieh: J. Alloy. Compd., 483(2009), 64–69.
- (14) A. Hirata, P. Guan, T. Fujita, Y. Hirotsu, A. Inoue, A. R. Yavari, T. Sakurai and M. Chen: Nature Mater., 10(2011), 28– 33.
- (15) A. Hirata, L. J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A. R. Yavari and M. W. Chen: Science, 341(2013), 376–379.
- (16) A. Hirata and M. W. Chen: J. Non–Cryst. Solids, **383**(2014), 52–58.
- (17) F. C. Frank: Proc. R. Soc. London, **215**(1952), 43–46.
- (18) J. Saida, M. Matsushita and A. Inoue: Appl. Phys. Lett., 77 (2000), 73–75.
- (19) N. Nishiyama, K. Takenaka, H. Miura, N. Saidoh, Y. Zeng and A. Inoue: Intermetallics, **30**(2012), 19–24.
- (20) M. Wakeda, Y. Shibutani, S. Ogata and J. Park: Intermetallics, 15(2007), 139–144.
- (21) C. P. Royall and S. R. Williams: Phys. Rep., 560(2015), 1–75.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★ ₩

- 2003年3月 早稲田大学大学院理工学研究科博士課程修了
- 2003年4月 大阪大学産業科学研究所助手
- 2009年4月 東北大学原子分子材料科学高等研究機構助教
- 2012年4月-現職
- 専門分野:非晶質物質,電子顕微鏡



平田秋彦

陳 明偉