環状暗視野 STEM による温度因子異常サイトの直接観察

物質・材料研究機構 材料研究所 阿部英司

Eiji ABE: Direct Observation of a Temperature (Debye-Waller) Factor Anomaly at Specific Atomic Sites by Annular-Dark-Field STEM

A real-space imaging of a local thermal vibration anomaly in a solid has been demonstrated for the first time, through atomic-resolution annular dark-field scanning transmission electron microscope (ADF-STEM) observations of an $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ quasicrystalline compound. Significant changes of ADF-contrast depending on the observation temperature as well as the scattering angle ranges are found to be obvious at some particular Al atomic sites. The origin of this anomalous ADF-contrast is explained fairly well by the thermal diffuse scattering (TDS) intensity change due to different values of temperature (Debye-Waller) factor, which is defined by mean-square thermal vibration amplitude of the atoms.

1. はじめに

ある温度における固体中の原子は静止しているわけではなく、安定点を中心として高い振動数 ($\sim 10^{12-13}$ /秒) で振動している。これら個々の原子の振動はフォノン (格子振動) の複数のモードで規定されており、図1に示すようにある瞬間での各原子位置はさまざまな方向へわずかに変位している状態にある。このような結晶ポテンシャルの摂動で記述される非周期構造は、平衡位置 (周期構造) がつくるブラッグ反射のあいだに散漫な散乱強度を生み出す源となる。いわゆる熱散漫散乱 (Thermal Diffuse Scattering : TDS) である。TDS 強度分布の正確な見積もりには、対象とする物質ごとにそのフォノン分散などを知ってから計算を行う必要があるが、実際の構造解析においてこれは現実的

な取り扱いではない。格子振動におけるそれぞれの原子変位間の相関を無視して、個々の原子が独立に振動しているとするアインシュタインモデルを用いると、TDS は現象論的に温度因子によるブラッグ強度の減衰分としてシンプルに扱うことができる (後述の (3) 式)^{1,2)} ここで温度因子 (またはデバイ・ワラー因子) とは、原子熱振動振幅の (時間) 平均自乗変位量により定義されるパラメータである。構造が複雑になれば、各々の原子が置かれている周辺環境一局所対称性・局所結合状態などが必然的に多様化するため、構造中の独立した原子サイトの温度因子は異なる値をとる。通常の X 線結晶構造解析においては、各原子サイトの温度因子はフィッティングパラメータの 1 つとして、トライ & エラー方式に沿ってその値の最適化がなされている。よって一般的回折強度実験では、構造中のある特定サイトの温度因子をモデルフリーで直接的に決定することはできない。

準結晶は、周期性和相容れない回転対称性で特徴づけられる長距離秩序をもつ固体である。その構造の記述には、空間次元よりも多い基底ベクトルで定義される高次元空間での周期構造とみなす高次元結晶法³⁾ が最も一般的に用いられている。高次元周期構造において図1と同様の摂動を考えると、フェイゾンと呼ばれる準周期系特有の余分な弾性の自由度が生じることになる。⁴⁾ したがって、準結晶の温度因子 M は、フォノンとフェイゾン両者の寄与をもち得る。⁵⁾

$$M = M_{\text{phonon}} + M_{\text{phason}} \quad (1)$$

実次元空間の準結晶構造において、 M_{phason} の寄与は一樣ではなくある特定の原子サイトで顕著になることが予測される。このようなフェイゾンに関連した局在ゆらぎ挙動

図1 熱振動による結晶構造の摂動の模式図。(A schematic drawing of the perturbation of a crystal structure due to thermal vibration.)

は、準結晶の相安定性の起源と密接に関連するため重要な課題としてこれまでも多くの研究がなされてきた。しかしながら、高次元結晶法に沿ったX線解析による構造精密化プロセスにおいては、 M_{phason} はフィッティングパラメータの1つとしての色合いがより強くなり、最適化されたその値自身はもはや物理的な意味を直接反映するものではない。また、X線散漫散乱の詳細な解析から、フェイゾンとして解釈が可能な局所ゆらぎの存在が示唆されているが、⁶⁾ 実際の準結晶構造中の「どこ」が特徴的な散漫散乱のソースとなっているかを直接示した報告はない。

われわれは最近、走査透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope : STEM) にドーナツ形状の検出器を組み込んで行う暗視野結像法⁷⁾ により、準結晶構造中のある特定サイトの原子の温度因子が異常に大きくなっていることを実空間で直接捉えることに成功した。⁸⁾ これらはフェイゾンゆらぎとして解釈が可能であることも併せて示され、準結晶中のフェイゾンゆらぎを原子レベルで直接捉えた最初の例となった。さらに構造解析の観点から強調したいのは、周期系・非周期系を問わず固体中の局所的な熱振動異常を直接観察した初めての例となったことである。本稿では、後者の点に主眼を置いて、用いられた測定手法と基本的なアイデアを中心にその結果を簡単に紹介する。準結晶のフェイゾンとしての解釈の詳細は、筆者のほかの解説記事⁹⁾ をご参照いただければ幸いである。

2. ADF-STEM 法

近年、回折実験が放射光などの強力線源利用により充実しつつあるように、透過電子顕微鏡の分野においても、電界放射型高輝度電子銃の普及により新たな展開が見られている。特に、高輝度の極微小電子プローブを用いる環状暗視野 (Annular Dark Field : ADF)-STEM 法は、従来の多波干渉型透過電顕法 (位相コントラスト法¹⁰⁾) とは原理的にまったく異なる結像プロセスで原子分解能像を形成するため、これまで取得困難であった局所構造情報を引き出し得る手法としてその注目度が非常に高まっている。

図2に ADF-STEM 法の結像原理の模式図を示す。電界放射銃による微小電子源から放出された電子は、試料上に絞り込まれ極微小収束プローブ ($< \sim 0.2 \text{ nm}$) を形成する。このプローブを走査し、個々のプローブ位置から試料下方に散乱されて環状検出器上に到達する電子の強度を二次元マッピングすることで走査像が構築される。プローブを走査中、晶帯軸入射した収束電子はチャネリング効果によって原子コラム (入射方向に沿って縦に並んだ原子列) 近傍に局在したフラックスを生じるため、各々の原子コラムが独立に照射されるという近似が成り立つ (プローブが原子コラム直上にある時、検出器のシグナル強度が極大となる)。すなわち、ADF-STEM 法における原子分解能像は、

図2 ADF-STEM 法の結像原理と、GaAs の STEM 原子像。(Imaging principle of atomic-resolution ADF-STEM and its experimental image of GaAs.) 試料上に細く絞り込んだ微小収束電子ビームを走査し、個々の原子コラムからの散乱強度を独立に測定することで原子分解能走査像を形成する。その分解能は走査ビーム径に直接依存する。

試料中の個々の原子コラムからの散乱強度を独立に測定した結果として解釈することができる。このとき像強度分布 $I(\mathbf{R})$ は、試料の投影ポテンシャル $O(\mathbf{R})$ を、収束プローブの強度分布を表す関数 $P(\mathbf{R})$ とのコンボリューション演算でばかした形で近似的に与えられる。⁷⁾

$$I(\mathbf{R}) = O(\mathbf{R}) \otimes P(\mathbf{R}) \quad (2)$$

この表式それ自身は強度同士の単純な演算であり、従来の多波干渉型位相コントラスト法に見られたような、結像系での位相項に起因する像コントラストの反転¹⁰⁾ などは起こらないことを意味する。図2において、試料下側に結像のためのレンズを用いていないことからこの状況は直感的に理解できよう。その基本結像過程が式(2)で記述できる ADF-STEM 像は非干渉像と呼ばれ、多波干渉像で頻繁に見られたような「虚像」の発生が著しく抑えられている。すなわち、投影原子コラム位置が常に輝点として現れるため、観察像強度をただちに原子構造に対応させることができる。式(2)から、ADF-STEM の点分解能はプローブのサイズ ($P(\mathbf{R})$) により直接決定されることもわかる。加速電圧 200 kV の電子顕微鏡では $\sim 1.5 \text{ \AA}$ 程度の収束ビーム径が得られ、それは実際に GaAs の約 $1.4 \text{ \AA}$ 間隔の投影ダンベル構造を明瞭に示す分解能を有する (図2右)。ちなみに、ビームを絞り込むレンズの球面収差補正により、ごく最近では $1 \text{ \AA}$ をきる分解能が達成されつつある。^{11), 12)}

ADF-STEM 法では、環状検出器上の散乱強度への寄与を与える原子コラム投影ポテンシャルが実際の $O(\mathbf{R})$ と

なる。検出器を高角散乱側に設定すると、この散乱領域では温度因子の効果が顕著であるため検出器上の強度はフォノン散乱された電子に支配されるようになる。数百 kV で加速された電子の波長は非常に短く (200 kV で $\lambda \sim 0.025 \text{ \AA}$)、高角散乱とはいえその角度はただか ~ 100 ミリラジアンオーダーである。それゆえ、TDS が主となる高角散乱領域への検出器設定は実験的に容易である。高角側の散漫散乱を支配するマルチフォノンの寄与は、それぞれの原子が独立に振動していると仮定するアインシュタインモデルで扱える。したがって TDS 強度は、弾性散乱が温度因子 M によって減じられた結果、それに対応して生じる散漫散乱として吸収原子散乱因子を用いて記述することができる (ブラッグ強度を減少させる「吸収」過程として解釈されるためこのように呼ばれる)。^{1),2)} その高角散乱近似は以下に示す TDS 散乱断面積 (σ_{TDS}) で表される。⁷⁾

$$f_{\text{HA}}(M, s) \approx \sigma_{\text{TDS}} \propto \int_{\text{detector}} f^2(s) [1 - \exp(-2M \cdot s^2)] d^2s \quad (3)$$

ここで、 $f_{\text{HA}}(M, s)$ は高角散乱に対する吸収原子散乱因子、 $f(s)$ が通常の原子 (弾性) 散乱因子である ($s = \theta/2\lambda$, θ は散乱角, λ は電子の波長)。積分は、検出器が捉える電子の散乱角度範囲で行う。 σ_{TDS} で記述される TDS は、実際の TDS バックグラウンドに部分的に現れる菊地線などの干渉パターン¹³⁾を含んではいない。しかしながら、環状検出器の広い角度範囲にわたって TDS 強度の総和をとる際、こうした部分的な干渉項は互いにキャンセルされることになり、最終的にはその影響をほとんど無視できる。¹³⁾ 結局、検出器上の TDS 強度はその単純和をとる非干渉条件で扱うことができ、式 (3) で与えられる σ_{TDS} が $O(\mathbf{R})$ を支配していることになるため、 σ_{TDS} と ADF-STEM 像中の原子コラム強度とを直接関係づけることができる。

σ_{TDS} で表される強度は $f(s)$ の 2 乗に比例することから

図3 Al 原子の熱散漫散乱分布 (式 (3) 中の被積分関数) の温度因子 (M) に対する変化. (TDS distributions (an integrand in Eq. (3)) of an Al atom for several M values.) 点線は、 M によって弱められたそれぞれの弾性散乱に対応する。

(式 (3)), ADF-STEM 法は原子種の違いを著しく強調する Z (原子番号) コントラスト法として、局所原子構造中の化学種の同定に威力を発揮してきた。⁷⁾ 今回、 Z コントラストとは異なる観点から特に着目したいのは、 $\sigma_{\text{TDS}}(f_{\text{HA}}(M, s))$ が M の関数であることである。すなわち、図 3 に示すように s に対する TDS 分布は異なる M の値に依存して顕著に変化する。したがって、ADF-STEM 法においてある一定の角度範囲に固定された検出器が捉える TDS 強度は、個々の原子コラム (原子サイト) の M 値に依存して敏感に変化し得るわけである。これを利用して、局所的に M 異常を示す原子サイトの直接観察を試みたのが本研究である。ADF-STEM 像強度変化の温度依存性、散乱角度依存性を検討することにより、 M 異常を示す原子サイトの特定に成功した。⁸⁾

3. 局所的な温度因子異常の STEM 直接観察

3.1 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 二次元準結晶

$\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 正 10 角形相は、これまでに見出された準結晶相のなかでも最も高い準周期秩序を有する熱力学的安定相の 1 つであり、その回折パターンは非常に多数のシャープな回折点を示す (図 4a)。 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ におけるこの理想的な準周期構造は、約 1070 K 以上の高温域での安定相として得られる。正 10 角形相は原子が準周期配列した面

図4 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 正 10 角形準結晶の 10 回対称軸入射で得た電子回折パターン. (Electron diffraction patterns of the $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ decagonal quasicrystal, taken along the tenfold symmetry axis.) 入射電子ビームを (a) 平行および (b) 収束して得た. (b) のパターンは、見やすくするために低角散乱側の強度を調節して示してある。

が周期的に積層した構造をもつ二次元の準結晶であるため、周期軸（10 回対称軸）方向に電子線を入射する透過電子顕微鏡観察により原子の準周期配列を直接見てとることができる。¹⁴⁾ ADF-STEM 原子分解能像は、検出器の内角を $1 \text{ \AA}^{-1}$ (200 kV で 50 ミリラジアン, 300 kV で 40 ミリラジアン) の散乱角に対応) 前後に設定し、これより高周波領域の散乱強度を測定することで得た。図 4b の収束電子回折パターンに見られるように、 $1 \text{ \AA}^{-1}$ より高角側の散乱は実際 TDS に支配されている。その強度は低角弾性散乱と比較して非常に弱いのであるが、環状検出器で広範囲にわたって「かき集める」ことで結像に十分なシグナル・ノイズ比を得ている。

3.2 高温その場、および角度分解 ADF-STEM 観察

図 5a は、1100 K での熱処理後、水焼き入れにより高温構造を凍結した $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 試料の室温 (300 K) 観察で得た ADF-STEM 像である。Z コントラストゆえ、遷移金属 (TM: Ni もしくは Co) の位置が強い輝点として現れており、それらの並びは長距離にわたってほぼ理想的な準周期構造をとっている。¹⁵⁾ 像中、実線で囲んで示してある

のは、 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ の構造単位である直径約 2 nm の 10 角形クラスターである。^{15),16)} 昇温型ホルダーを用いて、試料を顕微鏡内で約 1100 K まで加熱・保持して高温その場

図 5 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 正 10 角形準結晶の原子分解能 ADF-STEM 像。(文献 8) より) (Atomic-resolution ADF-STEM images of the $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ decagonal quasicrystal.) (a) 室温 (300 K) と (b) 1100 K で得た。検出器の散乱角設定範囲はおよそ $0.9 \leq s \leq 2.0$ である。(a) - (b) で見られる温度依存のコントラスト変化は可逆的であった。

図 6 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 準結晶の構造単位である直径約 2 nm の 10 角形クラスター。(文献 8) より) (A decagonal cluster with a diameter of about 2 nm, a structural unit of $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$.) それぞれの像観察時の検出器角度範囲設定と温度は (a) $0.75 \leq s \leq 1.75$, 300 K, (b) $0.9 \leq s \leq 2.0$, 300 K, (c) $1.25 \leq s \leq 2.25$, 300 K, (d) $0.9 \leq s \leq 2.0$, 1100 K であり、それぞれに X-Y に沿った強度プロファイルを示してある。(a), (c) は加速電圧 300 kV の STEM (VG-HB603U) にて、(b), (d) は 200 kV の STEM (JEOL-2010F) にて得ており、前者の分解能がやや高い。(e) $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 準結晶 10 角形クラスターの構造モデル。¹⁶⁾ (f) 図 5 の像から得た $I_{\text{Al}\alpha}/I_{\text{Al}s}$ のそれぞれの温度での分布を示すヒストグラム。5 角形準格子点上の、およそ 30 のクラスターに関して強度測定した。

ADF-STEM 観察した結果を図 5b に示す。コントラストの変化が一目瞭然であろう。高温では、ある特定領域の相対強度の増加が顕著であり、それらの領域はランダムではなく、図中点線で示したようにスケール長さ 2 nm の五角形準格子でよく説明できる。また、これら相対強度の増加は 10 角形クラスターの中心近傍で起こっている。

観察された異常 ADF コントラストをより詳細に見るため、10 角形クラスターを拡大した像を図 6a ~ 図 6d に示す。図 6b、図 6d はそれぞれ図 5a、図 5b の一部を拡大したものである。クラスター内部のコントラストを注意深く比べると、高温での相対強度上昇は中心近傍の矢印で示した位置で顕著であることが見てとれ、クラスター構造モデル¹⁶⁾ (図 6e) との対応からこれらは Al の位置であることがわかる。(中心近傍の TM 原子位置の強度にも上昇傾向が見られるが、強度プロファイルから見てとれるように Al ほど顕著ではない。これら TM 原子の強度傾向については後に触れる。) クラスター中央に位置するこれらの Al を Al α とする。対応する強度プロファイルの比較から、実際に Al α サイトの強度が室温よりも 1100 K で上昇していることが確認できる。ここで、室温の状態ですでに Al α サイトがほかの Al サイトよりもその強度が大きくなっていることに着目したい。この室温における Al α サイトの ADF 強度は、図 6a ~ 図 6c に示すように顕著な取り込み散乱角度依存性を示すことも判明した。Al α サイトにおけるこれら温度や散乱角に依存した ADF 強度変化は、式 (3) や図 3 から期待されるように、このサイトにおける温度因子 M の異常に起因しているとして解釈される。(M の効果がすべての原子サイトで等価であるとする、これら温度、散乱角いずれの依存性も見られないはずである。)

10 角形クラスター内において、Al α サイト以外の Al サイトの像強度は顕著な温度依存性を示さないの、これを基準強度 (I_{Als}) としてそれぞれの温度での Al α の強度 ($I_{\text{Al}\alpha}$) を規格化する。いくつかのクラスターごとに見積もった $I_{\text{Al}\alpha}/I_{\text{Als}}$ の分布を示すヒストグラムが図 6f である。ガウス分布を仮定すると、 $I_{\text{Al}\alpha}/I_{\text{Als}}$ のピーク値は室温と 1100 K でそれぞれ ~ 1.5 と ~ 2.0 近傍となっている。これら $I_{\text{Al}\alpha}/I_{\text{Als}}$ の値は、 σ_{TDS} の異なる M 値に対応する変化量としてよく説明できる。図 7 は、等方的な $M (= 8\pi^2 \langle u^2 \rangle; \langle u^2 \rangle$ は原子熱振動振幅の平均自乗変位) を仮定し、いくつかの検出器角度範囲設定における σ_{TDS} を $\langle u^2 \rangle$ の関数としてプロットしたものである。図中、太い曲線が高温その場観察を行った検出角度設定に対応するが、Als と Al α サイトに適切なく $\langle u^2 \rangle$ 値一例えは Als $\sim 0.4 \times 10^{-4} \text{ nm}^2$, Al α (300 K) $\sim 0.9 \times 10^{-4} \text{ nm}^2$, Al α (1100 K) $\sim 3.0 \times 10^{-4} \text{ nm}^2$ を想定すると、それぞれのサイトの σ_{TDS} 同士の比、 $\sigma_{\text{TDS}}^{\text{Al}\alpha}/\sigma_{\text{TDS}}^{\text{Als}}$ はおよそ ~ 1.5 (300 K) と ~ 2.0 (1100 K) となり、観察された温度依存の相対強度 ($I_{\text{Al}\alpha}/I_{\text{Als}}$) 変化とはほぼ一致する。さらに、室温におけるこれら $\langle u^2 \rangle$ の値は、図 7 中

図 7 異なる検出器角度範囲設定における、Al の熱散漫散乱断面積 (式 (3) で定義される $\sigma_{\text{TDS}}^{\text{Al}}$) の熱振動平均自乗変位 ($\langle u^2 \rangle$) の関数としてのプロット。(文献 8) より) (Estimates of the thermal diffuse scattering cross section of Al ($\sigma_{\text{TDS}}^{\text{Al}}$ defined by Eq. (3)) for several detector angle ranges, as a function of mean-square thermal vibration amplitude $\langle u^2 \rangle$.) 等方的なデバイ・ワラー因子 ($M = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$) を仮定し、Weickenmeier & Kohl の原子散乱因子²⁾を用いて計算した。

に矢印で示したように $I_{\text{Al}\alpha}/I_{\text{Als}}$ 変化の散乱角依存性 (図 6a ~ 図 6c) もよく再現する。以上から、Al α サイトにおいて顕著に観察された異常 ADF コントラストを、 $\langle u^2 \rangle$ の違いに直接関連づけて矛盾なく解釈できることは明らかである。筆者の知る限り、固体中の局所的な熱振動 (温度因子) 異常を直接観察した初めての例である。

現時点では、1) σ_{TDS} が大きく $\langle u^2 \rangle$ 値側ではほぼ一定値となってしまうこと、2) $f_{\text{HA}}(M, s)$ に改善の余地の可能性があること、3) 弱い弾性散乱の影響を無視していることなどの理由で、個々のサイトの $\langle u^2 \rangle$ 値の定量化はまだ困難である。そもそも、電子回折強度の計算において元素ごとの詳細な吸収原子散乱因子 $f'(M, s)$ が本格的に取り入れられるようになったのは 1990 年に入ってからであり、^{11,2)} その歴史はまだ浅い。このあたりのさらなる検討も含めて、より近似度の高い ADF 像強度計算法の開発など $\langle u^2 \rangle$ の定量化へ向けてまだまだ解決すべきことがあるが、問題点が明確であるだけに将来的な見通しは明るいと考えている。

Al α で観察された特定サイトにおける高温域での $\langle u^2 \rangle$ 値の異常増加は、このサイトでの顕著な非調和性原子ゆらぎを示唆している。したがってこれら Al α の第 1

隣接TM原子にも同様のゆらぎが予期されるが、先に述べたようにこれらTM原子位置のADF相対強度も高温でわずかに上昇する傾向(図6d)が実際に認められている(現時点の実験精度では、このTM原子像強度の変化を(半)定量的に示すことは困難である)。高次元結晶として解析された $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 構造¹⁷⁾との対応づけから、2 nmスケールの5角形準格子の頂点に位置する10角形クラスターの中央近傍サイトとして同定された $\text{Al}\alpha$ (図5b)は、(高次元)結晶学的に等価なサイトであることが判明した。すなわち、 $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 準結晶中の同一の局所構造環境下において $\langle u^2 \rangle$ 異常が起こっていることが確認される。さらに、 $\text{Al}\alpha$ サイトでの $\langle u^2 \rangle$ 異常は、式(1)の M_{phason} に関連づけられるフェイゾンゆらぎとして解釈することが可能であることもわかった。^{8),9)}

最近、同じ $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ 試料に関してX線散漫散乱実験が行われ、高温域における温度因子異常が確認されている。¹⁸⁾ また、分子動力学による高温構造のシミュレーションから、10角形クラスター中心近傍のAl原子における温度因子異常が示唆されている。¹⁹⁾ これらは、今回のわれわれの結果を強く指示するものである。

4. まとめ

原子間距離のオーダーまで絞り込んだ電子ビームを走査プローブとするADF-STEM法で得られる原子像は、試料中の原子コラムごとからの熱散漫散乱電子強度を独立に測定・マッピングした結果であるとする近似がよく成り立つ。この特徴を活かして、準結晶構造中のある特定原子サイトの像強度が顕著な観察温度依存性・散乱角度依存性を示すことを見出し、このサイトでの温度因子異常が起こっていることを直接観察により明らかにした。

ここで示した手法は、熱振動に起因する動的な微小変位のみならず、静的な(原子コラムの)局所微小歪みも同様の効果で検出することができるので、例えばドーブ原子周辺の局所歪み場など、さまざまな分野での応用展開が期待でき得る。局所デバイ・ワーラー因子のより定量的な解析法としての確立を目指し、ADF-STEM像強度の散乱角依存性の詳細を測定するための角度分解型の環状検出器の開発を始めたところである。近いうちに結果を報告したい。

本稿では触れなかったが、ADF-STEMでは結像と同時に、環状検出器の穴を通過してくる透過電子ビームのエネルギー損失分光(EELS)を行うことによって、局所構造と直接対応した電子状態に関する情報の取得もできる。局所構造を総合的に解析できる手法として、ADF-STEM法が非常に強力な武器であることを、X線などの回折実験を御専門とされる本会誌の多くの読者の方々にも是非、頭の片隅に留めておいていただきたと思う。マクロ平均構造解析

と、局所構造解析を相補的かつ効果的に併用することにより、構造に起因する諸物性に対する理解がより深まるはずである。

本稿はオークリッジ米国立研のPennycook氏と、物材機構の蔡安邦氏との共同研究を基にしている。物材機構の高倉洋礼氏、佐藤卓氏には非常に有益な議論をしていた。ここに記して、心より感謝する。

文 献

- 1) D. M. Bird and Q. A. King: *Acta Crystallogr.* **A46**, 202 (1990).
- 2) A. Weickenmeier and H. Kohl: *Acta Crystallogr.* **A47**, 590 (1991).
- 3) A. Yamamoto: *Acta Crystallogr.* **A52**, 509 (1996).
- 4) T. Socolar, T. Lubensky and P. J. Steinhardt: *Phys. Rev.* **B34**, 3345 (1986).
- 5) Y. Ishii: *Phys. Rev.* **B45**, 5228 (1992).
- 6) M. de Boissieu, M. Boudard, B. Hennion, R. Bellissent, S. Kycia, A. Goldman, C. Janot and M. Audier: *Phys. Rev. Lett.* **75**, 89 (1995).
- 7) S. J. Pennycook and D. E. Jesson: *Ultramicroscopy* **37**, 14 (1991).
- 8) E. Abe, S. J. Pennycook and A. P. Tsai: *Nature* **421**, 347 (2003).
- 9) 阿部英司: 固体物理 (2003) 印刷中.
- 10) 田中信夫: 日本結晶学会誌 **39**, 393 (1997); 松井良夫: 同誌 **40**, 141 (1997).
- 11) P. E. Batson, N. Dellby and O. L. Krivanek: *Nature* **418**, 617 (2002).
- 12) 阿部英司, A. Lupini, S. J. Pennycook: 電子顕微鏡 **38**, 142 (2003).
- 13) D. A. Muller, B. Edward, E. J. Kirkland and J. Silcox: *Ultramicroscopy* **86**, 371 (2001).
- 14) 阿部英司, 蔡安邦: まてりあ **40**, 59 (2001).
- 15) P. J. Steinhardt, H. -C. Jeong, K. Saitoh, M. Tanaka, E. Abe and A. P. Tsai: *Nature* **396**, 55 (1998).
- 16) E. Abe, K. Saitoh, H. Takakura, A. P. Tsai, P. J. Steinhardt and H. -C. Jeong: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4609 (2000).
- 17) H. Takakura, A. Yamamoto and A. P. Tsai: *Acta Crystallogr.* **A57**, 576 (2001).
- 18) H. Abe, H. Saitoh, T. Ueno, H. Nakao, Y. Matsuo, K. Ohshima and H. Matsumoto: *J. Phys. Soc. Jpn* **72**, 1828 (2003).
- 19) C. L. Henley, M. Mihalkovic and M. Widom: *J. Alloys Compd* **342**, 221 (2002).

プロフィール

阿部英司 Eiji ABE

物質・材料研究機構 材料研究所

Materials Engineering Laboratory, National Institute for Materials Science (NIMS)

〒305-0047 つくば市千現1-2-1

1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan

e-mail: abe.eiji@nims.go.jp

最終学歴: 東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻修士課程

専門分野: 電子顕微鏡

現在のテーマ: STEMによる局所構造解析