高分解能電子顕微鏡による 原子直視構造解析

奥 健 夫*

ナノメートル極微細領域において、高分解能電子顕微鏡(HREM)は非常に大きな威力を発揮するため、今後の最先端物質の原子配列直接決定および物性発現機構解明に大きく貢献していくことが期待されている。ここでは最近大きな進展を見せている HREM 法における様々な手法を組み合わせ、これまで困難であった精密原子位置決定、軽元素の原子位置、局所構造、欠陥を定量的検出および画像化する方法について述べ今後を展望する。

1. はじめに

我々の現代社会は科学技術文明によって支えられている。特に最近では、脳科学を初めとする生体、人工知能などの情報、エレクトロニクス・エネルギーデバイス等の新材料の3分野に重点がおかれ研究開発が日夜進められている。21世紀を迎えるにあたって、科学技術を通じて我々がいかに関与・社会に貢献できるかを考えていきたいものである。

ここでは、科学技術文明の基礎となる新物質の原子の世界を直視する非常に有力な方法として、高分解能電子顕微鏡(High-Resolution Electron Microscope, HREM)に関して述べる。新物質は、将来的にも新たな情報材料、生体材料、エネルギー材料を生み出すことが期待され、人類の将来的なエネルギー・環境・高齢化社会問題を解決するための新規デバイスを作る上で基本となる領域である。この新物質がどのような特性を生み出すかということは、ひとえにその原子配列がその鍵を握っている。極端に言えば我々人間も、クォークとレプトンから構成される原子が一つ一つ積み重なり結合し分子となり細胞となり組み上げられたものであり、その基本配列を解明することが物質面から見た人間の理解へとつながると同時に、生体メカニズムの解明や医療に大きく役立っていく。このように原子を直視するということは、人類

・社会にも大きなインパクトを与え役立っている。例えば、原子の世界を見ることにより、原子スケールでの新しいナノサイエンス(原理・現象)の発見・開拓が現実に進められており⁽¹⁾⁽²⁾、量子デバイス実現や DNA 分子操作などにも多大な貢献をしている。また実際にセラミックス、半導体、高温超伝導体、磁性体、誘電体などの先端物質の原子配列を解明していくことにより、さらに優れた新規先端材料の設計原理の確立へと役立っている。近年では特に高温超伝導酸化物が記憶に新しく、次世代のエネルギー問題を一挙に解決できる‘地上の太陽’核融合炉を実現させるために最も重要なキーファクターとなっている⁽³⁾。この高温超伝導酸化物の超伝導発現メカニズムの理論的解明、および高性能材料開発のためには、超伝導体の原子配列を解明・決定することが必要不可欠であり、HREM が非常に大きな役割を果たしている⁽⁴⁾。

上記の最先端物質を見てもわかるように、最近では特に機能物性発現機構解明のため軽元素を含む物質の原子配列解明が求められるようになってきた。残念ながら HREM では軽元素を直視するのは非常に困難である。しかし最近では、フォーエノイズフィルタリング、空間群適用結晶学的画像処理、残差因子、HREM 位相とナノ電子回折強度の結合、位相コントラスト伝達関数補正、第一原理計算による原子配列構造最適化・電子状態計算、3次元 HREM 像再構築等、様々な新しい手法が開発され、従来では検出困難であった軽元素の情報までも抽出できるようになりつつある。

ここでは軽元素を含む物質として、 B_{12} 系正20面体対称高次ボライド YB_{56} , $Al_{2.6}Cu_{1.8}B_{105}$, 新規3元系 Ag_2SnO_3 変調構造化合物、および Hg 系超伝導関連酸化物を取り上げて、その HREM 法による原子直視の現状を紹介する。 YB_{56} 単結晶は、原子物理学から医療まで幅広く使用される X 線の制御に重要な役割を果たす軟 X 線用高性能モノクロメータとしてごく最近開発されたものである⁽⁵⁾。 $Al_{2.6}Cu_{1.8}B_{105}$ は、

* 大阪大学助教授; 産業科学研究所(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘8-1) Atomic Structure Determination by High-Resolution Electron Microscopy; Takeo Oku (Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)
Keywords: atomic structure, high-resolution electron microscopy, image simulation, image processing, structural optimization, quantitative analysis, digital imaging
2000年8月4日受理

β 型菱面体対称ボロンに Al, Cu がドーピングされた物質であり, ドーパントが半導体特性の変化に大きな影響を与えている⁽⁶⁾. Ag_2SnO_3 はごく最近発見された物質であり, Ag の d^{10} 電子の性質を反映し, ユニークな構造・電子的物性を有することが期待されているが, その正確な原子配列が未解明であった⁽⁷⁾. また Hg 系超伝導酸化物は現在世界最高の T_c (134 K⁽⁸⁾, 高圧下 150 K⁽⁹⁾) を有するが, 今まで報告されている Hg-1 層構造に加えて, 最近 Hg-Tl-2 重混合層を有する $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_x$ が初めて実現されており⁽¹⁰⁾, 今後の室温超伝導へむけての大きな期待が膨らんでいる.

2. 高分解能電子顕微鏡(HREM)とは?

HREM の特徴を挙げてみると, まず, 物質の原子配列, 単位胞の配列を直接見ることができるため, X 線回折や中性子回折では解析できない複雑で未知の構造も直接・直観的に解析できるという点がある. また, X 線や中性子を用いた放射線回折法は, 逆空間の情報量を測定するため平均的な原子配列に関する情報を得るには最適だが, 欠陥, 表面, 界面, クラスター, 5 回対称構造といった, 原子配列の局所的な極微小領域構造に関する情報を得るには, HREM の方がはるかに強力である. 結晶学的に構造を解くには, 結晶構造因子の強度および位相の両方が必要であり, 回折法(X 線, 中性子, 電子線)は, 構造因子の強度のデータ(振幅の 2 乗)のみを含んでおり位相情報は失われているが, HREM 像中には位相情報が保存されている. また試料も数 mg もあれば十分解析可能である. ここでは詳細な結像条件・理論は省略するが⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾, このような原子直視に加えて, 近年では電子銃の進展などにより, ナノ電子回折, ナノ EELS-EDX, ホログラフィー等の情報を結合させ, 先端物質の原子配列・組成・電子状態・磁気構造を解明することができるようになってきた. この中でも特に, 原子直視による極微小領域原子配列の定量評価は非常に困難な分野であり, 実験装置およびデータ取得時において様々な制約・厳しい条件(デフォーカス量, 結晶厚さ, 結晶傾き, 多重散乱, ビームの傾き, 試料振動等)がある. これらの厳しい条件をすべて同時に満足した HREM 像は, 一般的な回折法では得られない非常に多くの局所的情報を含んでいる. 最近では電子顕微鏡装置・コンピュータの進歩により 10 年前と比べてもはるかに容易に実験データが得られるようになってきているにもかかわらず, X 線回折のように試料をセットして誰がデータを取っても同じデータが得られるというわけにはいかず, 未だに一種職人芸的なところがあり, 電子顕微鏡解析を困難にしているが, 逆に言えばそこが非常に面白く大きな魅力とも言えるであろう. HREM で美しい原子の世界を自分のこの目で直接見てしまうと, そのあまりの感動に苦勞も忘れてしまうという人も多いのではなかろうか. 一度この分野に入り込むとなかなか抜け出せなくなる(抜け出したくなくなる?)人が多いのもそのせいであろう.

3. HREM による原子配列観察

ここではいくつかの化合物を例に, HREM を使用したときにどのように原子配列が観察できるのかについて述べる. HREM 像は多くの因子に敏感であるが, ここでは非常に理想条件に近い, 弱位相物体近似が適用できるデータを中心に述べる. 図 1(a)~(d) は, 新規 3 元系 Ag_2SnO_3 変調構造化合物の 4 方位から観察した HREM 像である⁽⁷⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾. 基本格子は, 空間群 $P6_322$, $a=0.56230$ nm, $c=1.26694$ nm である. 試料は, 合成した $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ と Ag_2O を混合し, 703 K, 35 MPa 酸素雰囲気下で固相反応により合成した⁽⁷⁾. それぞれの画像において, 結晶厚さの薄い領域にフーリエ・ノイズフィルタリングを適用した. さらに図 1(c), (d) においては, 結晶学的画像処理を行った. この手法は後でも述べるが, HREM 像のフーリエ変換中の強度情報は変更せず, 位相情報に 2 次元空間群を適用し位相補正を行い, 逆フーリエ変換を行ったものである⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾. 図 1(c), (d) の像において Ag, Sn 原子が明瞭な黒丸として原子番号の大きい Sn がより高い黒化度で観察される. 図 1(b) と (d) のみに a 軸方向に 2.9 nm 周期の変調コントラストが観察され, 特に Sn 層中の Ag 原子は c 軸方向にのみ周期的原子変位を生じており(図 1(d)), Ag 層そのものも周期的原子変位を生じている. これらの Ag 原子変位は HREM 像よりそれぞれ, $y_1=y_1^0-0.0522 \sin(2\pi x_1+\pi/2)$, $y_2=y_2^0-0.0149 \sin(2\pi x_2+7\pi/18)$ と決定された. また変調構造は 3 方向のドメイン構造を有している(図 1(b)). 4 方位原子配列直接観察の結果から, Ag_2SnO_3 は a 軸方向にのみ 2.922 nm の周期を持つ Ag 原子変位に起因する変調構造を有し, 構築された変調構造原子配列モデル(空間群 $P2_12_12_1$, $a=2.922$ nm, $b=1.267$ nm, $c=0.562$ nm)の単位胞を図 1(e) に示す. この原子配列モデルに基づく HREM シミュレーション像(図 1(f))は実験データとよく一致を示している. またこの原子配列モデルから計算した 4 方位における電子回折パターンは, 基本格子, 超格子反射も含めて実験データに非常によく一致し構造モデルの妥当性を得ることができる. 以上のように単結晶 X 線回折では非常に解析困難な, 長周期の非整合変調構造なども HREM 像により解析が可能となってくる.

図 1 の Ag_2SnO_3 酸化物においては, それぞれの酸素原子は原子番号が Sn や Ag と比較してかなり小さいため解像されていないが, 図 2 に軽元素である B のクラスターが観察される例を示す⁽¹⁸⁾. 図 2(a) は, $\text{Al}_{2.6}\text{Cu}_{1.8}\text{B}_{105}$ の $[211]$ 投影原子配列モデルである. この化合物は, 正 20 面体対称 B_{12} クラスターを有する β 型菱面体ホウ素を基本構造としており, Al, Cu がドーピングされた構造となっている. 試料は Al_2O_3 のつぼ中で熔融法により $\text{Al}_{2.6}\text{Cu}_{1.8}\text{B}_{105}$ の単結晶を合成した. 図 2(b) は, この構造中に存在する B_{84} クラスターの 3 回軸投影モデルであり, クラスター中心に B_{12} クラスターが存在し, さらにそれぞれ 12 個の B 原子によって外殻の B_{60} クラスターと結合している. 図 2(c) に $\text{Al}_{2.6}\text{Cu}_{1.8}\text{B}_{105}$ の $[211]$ 入射 HREM 像を示す⁽¹⁹⁾. B という原子番号が非常に

図1 Ag_2SnO_3 の(a) [010], (b) [-190], (c) [100], (d) [001]入射 HREM 像. (e) 提案された変調構造原子配列モデル. (f) (e)に基づくシミュレーション像.

図3 (a) $\text{Hg}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Ba}_2\text{CuO}_5$ の[100]入射 HREM 像. (b) (a)の拡大図. HTは(Tl, Hg)層. (c) (b)の256階調のうち200~255を示す. (d) $\text{Hg}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Ba}_2\text{CuO}_5$ の表面原子配列モデルおよび(e)対応する計算像.

図2 (a) $\text{Al}_{2.6}\text{Cu}_{1.8}\text{B}_{105}$ の[211]入射原子配列モデル. (b) B_{84} クラスターの3回軸投影モデル. $\text{Al}_{2.6}\text{Cu}_{1.8}\text{B}_{105}$ の[211]入射(c) HREM 像, および(d)カラー画像化 HREM 像. (e), (a)のモデルから計算した HREM 像.

小さい($Z=5$)元素にもかかわらず、像中の黒いコントラストは B_{84} クラスターの5回軸投影モデルにより一致を示していることがわかる。図1(d)のカラー画像化した HREM 像においては B_{12} クラスターの5回対称軸、2回対称軸投影のコントラストがはっきりと観察される。またドーピングされた Al, Cu 元素は、A, D, E ホールと呼ばれるサイトを優先的に占有している様子が観察される。図1(e)に示した HREM シミュレーション像は実験データとよい一致を示している。以上のように、B のような軽元素においてもクラスター固体という形で、B クラスターの配列形態、およびドーピング元素占有位置を直接観察・検出することが可能である。

図2においては B_{12} クラスターという形で検出したが、投影面内において1原子の軽元素検出の可能性を次に述べる。図3(a)は、 $\text{Hg}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Ba}_2\text{CuO}_5$ の{100}表面の[100]入射 HREM 像である⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。ある特定の原子面のみが安定に存在していることがわかる。試料は HgO , Tl_2O_3 , BaO_2 , CuO を混合・ペレット形成、石英管封入し、780°C, 60分熱処理

を行い合成した。図3(b)は、図3(a)の拡大図であり、Ba面が原子レベルで安定に存在していることを示している。矢印位置に弱いコントラストが観察され、HTは(Tl, Hg)層を示している。表面原子のコントラストは非常に弱いため、図3(c)に図3(b)の256階調のうち200~255階調を示す⁽²²⁾。矢印位置に酸素原子のコントラストがはっきりと黒点として観察される⁽²³⁾。このHREM観察から得られた表面原子配列モデルが図1(d)であり、このモデルにおいては、Hg, Tl層中の酸素原子が表面方向に原子変位したモデルとなっている。対応するHREM計算像(図1(e))は実際のHREM像とよい一致を示している。従来の高温超伝導酸化物では、{001}面は安定に存在するが{100}面は不安定で原子再配列などを生じる。この結果は、Hg1201系超伝導酸化物を用いれば、超伝導キャリアの流れる[100]方向に表面・界面構造を原子レベルで安定に形成でき、ジョセフソン素子や超伝導トランジスタの作製に非常に有利であることを示している。以上のように、ある特定の条件下においては、酸素原子のような軽元素の配列を直接決定することも可能となる。

4. HREM像による定量構造解析

Hg系超伝導酸化物は現在世界最高の T_c を有するが、今までhigh- T_c が報告されているのはHg1層構造のみである。最近HgTlBa₂CuO_xによりHg-Tl2重混合層が初めて実現されたが、そのHg-Tl2重構造の詳しい構造は明らかではなかった⁽¹⁰⁾。ここではHg-Tl2重混合層の詳細な構造をHREM観察により調べてみる。試料は、HgO, Tl₂O₃, BaO₂, CuOをHg:Tl:Ba:Cu=1:1:2:1の比で混合・ペレット形成、石英管封入し、780°C, 60分熱処理を行ったものである。図4(a)は、HgTlBa₂CuO_xの[100]入射HREM像であり、(b)は(a)のフーリエノイズフィルタリングを行った後、格子平均化処理を行ったHREM像であり⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾、この時 $p1$ の面群を適用している。単位胞を白線で、各々の金属原子を示し、HTは、HgまたはTlを意味する。酸素原子は、Hg等の金属原子と比較して格段に原子番号が小さいため黒点としてはイメージングされていない。しかし矢印Aの所の酸素原子位置が矢印Bより明るいコントラストを示しており、酸素空孔(欠陥)の存在を示唆している。このような観察結果からHgTlBa₂CuO_xとして図4(c), (d)に示す様な2種類の原子配列モデルが考えられる。図4(c)はHg-Tlが固溶したHgTlBa₂CuO₆の構造であり、図4(d)はHg, Tlが分離しHgが直線2配位となりHg層に酸素空孔の存在するHgTlBa₂CuO₅の構造モデルである。このようなHg-Tl2重混合層は、局所的な構造でありHg, Tl層の交換が考えられるので、X線回折のような方法では、分離して解析することはできない。それぞれのモデルに対して、観察像と定量的に比較するために、HREM像の残差因子(R_{HREM})を計算し、図4(e)に結晶厚さ変化、図4(f)にデフォーカス量変化による R_{HREM} 変化を示す。ここで残差因子とは普通の回折法によるものとは異なり、実空間での像強度の差を計算したもので($R_{\text{HREM}} = \sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}| / \sum I_{\text{obs}}$)で与えられ

る⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。残差因子は、デフォーカス量-26 nmおよび結晶厚さ4 slice(1.54 nm)で、それぞれのモデルにおいて最小値0.177および0.143を示した。この結果から、HgTlBa₂CuO₅の構造モデルの方が低い R_{HREM} を示し、Hg, Tlが分離しHgが直線2配位となりHg層に酸素空孔の存在することが示され、この新しいHg-Tl2重混合層を有するHgTlBa₂CuO_xの原子配列モデルを構築することができた。ここでは特に、原子配列直接観察像と像計算による残差因子により、酸素原子を含むHg-Tl2重層局所的原子配列を解明した点に大きな意義がある。この他にも、C₆₀フラーレンヘドローピングされた窒素原子のHREMによる検出可能性も明らかにされている⁽²⁸⁾。

YB₅₆単結晶は最近、軟X線用高性能モノクロメータとして開発され、単結晶X線回折では、YB₅₆中のY原子占有率は0.575という結果が得られているが⁽²⁹⁾、Y-Y原子間距離が0.27 nmと非常に近接しており、実際の局所構造ではY原子占有率の修正が必要と考えられる。ここではY原子直視により、原子占有率の局所的揺らぎを観察することを試みた⁽³⁰⁾。試料は間接加熱FZ法によりHe雰囲気中0.3 MPaで結晶成長させた。図5(a)は、1個のY原子と1個のY空孔からなるY-holeを導入したYB₅₆の局所的原子配列モデルに基づくHREMシミュレーション像と像強度プロファイルである。Y_v, 1Y, 2YはそれぞれY原子空孔、1個、2個のY原子を表している。*印のY原子位置のコントラスト強度を基準としてその他のY原子位置のY原子の個数を見積もることができる。実際のHREM観察像を図5(b)に示す。白矢印で示したY原子はY-holeの存在を示しており、PR1, PR2, PR3の像強度プロファイルを下に示した。*印のY原子位置のコントラスト強度を基準とすることによりY原子の個数を0, 1, 2と見積もることができ、Y原子占有率が局所的に1または0となる“Y-hole”を導入した局所構造モデルにより、1個のY原子と1個のY空孔からなるY-holeの存在を実際に初めて確認することができた。

このYB₅₆においては、Y-holeという一種奇妙な構造に加えて、超正20面体(B₁₂)₁₃およびB₈₀クラスターが配列している。このときY-holeの導入により、局所的に原子配列が乱れている可能性が考えられる。そのような原子配列の乱れを検出する方法を次に紹介する。図6(a)は、YB₅₆の単位胞の[100]入射HREM像である。結晶の薄い領域の構造像のデジタルデータからフーリエノイズフィルタリング、2次元空間群対称操作による画像処理を行ってある⁽³¹⁾。図6(b)は、図6(d)の原子配列モデルに基づくシミュレーション像である。実際には、様々な結晶厚さおよびデフォーカス量について計算することが必要であり、その結果を図7(a)に示す。結晶厚さよりもデフォーカス量に対してイメージが敏感に変化することがわかる。特に1 sliceの時は、結晶の非対称性が観察される。観察像と定量的に比較するために、HREM像の残差因子 R_{HREM} を計算し、図7(b)および(c)に示した。残差因子は、デフォーカス量-50 nmおよび結晶厚さ4 slice(2.34 nm)で最小値0.142を示した。図6(b)は、 R_{HREM} が最小値を示した時の計算像であり、それぞれY原

図4 (a) $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_x$ の $[100]$ 入射 HREM 像. (b) (a) の画像処理拡大後の HREM 像. Hg-Tl が固溶した(c) $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_6$ および, Hg, Tl が分離し Hg が直線 2 配位となり Hg 層に酸素空孔の存在する(d) $\text{HgTlBa}_2\text{CuO}_5$ の構造モデル. (e) 結晶厚さ変化および(f)デフォーカス量変化による R_{HREM} 変化.

図5 (a) YB_{56} の局所的原子配列モデルに基づく HREM シミュレーション像と像強度プロファイル. Y_v , 1Y , 2Y はそれぞれ Y 原子空孔, 1 個, 2 個の Y 原子を表している. (b) YB_{56} の HREM 像. 白矢印で示した Y 原子は Y-hole の存在を示している. PR1, PR2, PR3 の像強度プロファイルを下に示した.

子位置を白矢印で示してある. さらに図 6(a) と (b) の差像 (ディファレンス像) を図 6(c) に, Y-B_{24} の $[100]$ 投影原子配列モデル, 3 次元投影モデルを図 6(e), (f) に示した. Y 原子位置および B_{24} クラスターが白いコントラストを呈し, 原子配列が乱れていることを示している.

3 次的に YB_{56} 構造を調べるために, YB_{56} の $[111]$ 入射 HREM 観察を行った結果を図 8(a) に示す. 図 8(a) の観察

像と対応させデフォーカス量および結晶厚さを変化させ, 残差因子 R_{HREM} が最小値 0.251 を示した時の計算像 (デフォーカス量 -45 nm および結晶厚さ 4.1 nm) を図 8(b) に示す. 図 8(a) においては特に, $(\text{B}_{12})_{13}$ 超正 20 面体が直接観察され, その 3 回対称軸投影構造モデルを図 8(a) 中に, 5 回対称軸投影構造モデルを図 8(f) に示した. HREM 像は, $[100]$ 方向の観察と同様に画像処理像中の白い矢印で示した Y 原子

位置が、シミュレーションと比較して薄くぼやけたコントラストを示している。さらに図8(a)と(b)の差像(ディファレンス像)を図8(c)に、 YB_{56} 、 Y-B_{24} の $[111]$ 投影原子配列モデルを図8(d)、(f)に示す。ディファレンス像において、 $[100]$ 方向と同様Y原子位置および B_{24} クラスターが白いコントラストを呈し、原子配列が乱れていることを示している。実際に単結晶X線回折においてもこの B_{24} クラスターは、最大の等方性温度因子 0.058 nm^2 を示し、占有率も0.64と低く原子配列の乱れを暗示していた⁽²⁹⁾。HREMによって得られた構造像は多くの情報を有しているが、撮影条件により像が大きく変化するために構造像から定量的に原子位置(特に軽元素)に関する情報を得るのは非常に困難である。しかしここでは以上のように、残差因子 R_{HREM} が最小値を示す計算像からディファレンス像を計算することにより、Y原子および B_{24} クラスターの原子配列乱れを直接検出することができた。図5で示したように、原子占有率の局所的揺らぎを明らかにし、Y原子占有率が局所的に1または0となる“Y-hole”の存在によりこのような原子配列乱れが生じることを確認できた。

図6 (a) YB_{56} の単位胞の $[100]$ 入射HREM像。(b) シミュレーション像。(c) (a)と(b)のディファレンス像。(d) YB_{56} および(e) Y-B_{24} の $[100]$ 投影原子配列モデル。(f) Y-B_{24} の3次元原子配列モデル。

YB_{56} は、 B_{156} および B_{80} クラスターの中にY-holeが存在するよう構造を有するが、その原子位置を正確に決定する方法について考えてみる。図9(a)は YB_{56} の $[100]$ 入射HREM像で、図9(b)はそのフーリエ変換である。表1に示すように、23の独立した反射がHREM分解能限界(白丸)以内に読みだされた。この位相に2次元空間群 $p4mm$ を適用し位相補正をしたものを表1に示した⁽³²⁾。図9(c)は、 YB_{56} の $[100]$ 入射ナノ電子回折パターンであり、ここから72の独立した反射が読み出された。測定された強度を合わせて表1に示す。図9(d)に(a)の位相と(b)の電子回折強度を結合させ逆フーリエ変換して得られた像を示し、図9(e)に(d)のラインプロファイルを示す。このプロファイルより決定された YB_{56} のY原子間距離結晶は 0.2740 nm (誤差0.88%)であり、HREM像のみから決定された 0.2171 nm (誤差20.1%)

図7 (a) YB_{56} の種々の結晶厚さおよびデフォーカス量に基づく $[100]$ 入射計算像。(b) デフォーカス量変化による図6(a)との比較による R_{HREM} 変化。(c) 結晶厚さ変化による R_{HREM} 変化。

と比較して非常に高精度で Y 原子位置を決定することができた．このような手法により，14 nm×14 nm ナノ領域の HREM 像中の位相情報とナノ電子回折中の回折強度を結合させることにより，Y 原子位置を誤差範囲 1% 以下 (0.0024 nm) という高精度で決定することが可能である．このような高精度で原子位置を決定する手法が最近開発されている (17) (33) ．

5. 構造最適化と 3 次元 HREM 像

電子ビーム照射により新しい構造を形成し，その構造解析を HREM と第一原理計算構造最適化により行った例を次に示す (23) ．試料は，リガンドで安定化させた Pd クラスタ (2.5±0.5 nm) をアモルファスカーボン上に固定したものである (34) ．図 10(a) は，200 kV, 1500 kA・m⁻² の電子ビーム照射 (60 min) により生じた Pd インターカレートグラファイトの HREM 像である．c 面間隔が通常の 0.33 nm より約 0.40 nm まで拡張し，さらに，c 面間に約 0.40 nm (√3a) の黒いコントラストが観察される．この観察結果から提案した結晶構造モデルを図 10(a) 左に挿入した (35) ．グラファイトの結晶構造は ABAB の積層構造を持つが，Pd インターカレーション構造は AAAA の積層構造を有する．Pd は C の六角網目構造の中心に位置している．グラファイトへのインタ

図 8 (a) YB₅₆ の単位胞の [111] 入射 HREM 像．(b) シミュレーション像．(c) (a) と (b) のディファレンス像．(d) YB₅₆ および (e) Y-B₂₄ の [111] 投影原子配列モデル．(f) B₁₅₆ の 5 回軸投影モデル．

図 9 (a) YB₅₆ の [100] 入射 HREM 像．白線は単位胞．(b) (a) のフーリエ変換．(c) YB₅₆ の [100] 入射電子回折パターン．(d) (a) の位相と (b) の電子回折強度を結合させ逆フーリエ変換して得られた像．(e) (d) のラインプロファイル．

表 1 図 9(a) の YB₅₆ の HREM 像のフーリエ変換後の強度および対称化された位相，およびデジタル電子回折パターンから得られた回折強度．2 次元空間群は *p4mm* ．

指数 (<i>hkl</i>)	フーリエ変換中の強度と位相		補正された位相	電子回折強度
010	1199	115	180	1277
020	5732	164	180	1485
030	9249	6	0	1703
040	3499	11	0	1530
050	7116	137	180	1712
060	1217	107	180	896
110	987	144	180	680
120	2768	164	180	720
130	562	102	180	841
140	931	54	0	909
150	258	47	0	308
160	166	22	0	266
220	2175	16	0	1304
230	1028	145	180	418
240	1666	157	180	480
250	1071	128	180	722
260	398	93	180	308
330	957	123	180	978
340	2053	134	180	1049
350	1122	144	180	536
360	82	83	0	193
440	1576	43	0	476
450	160	120	180	272

図10 (a) 電子ビーム照射により生じたPd インターカレートグラファイトのHREM 像および提案した結晶構造モデル. (b) 構造モデルに基づいたシミュレーション像. 第一原理計算によるPd/Cの(c) a 軸方向および(d) c 軸方向変化に対するエネルギー変化.

ーカレーションは, Cs, Rb, K など様々な元素で確認されているが⁽³⁶⁾, Pd 原子のインターカレーションは報告されていない. この構造モデルに基づいたシミュレーション像を図10(b)に示す. C 層間のPd 原子コントラストがはっきりと観察される. 実験データの方が弱いPd コントラストを示すのは, Pd の占有率が完全に1 となっていないためであると考えられる. このPd インターカレートグラファイトの構造モデルの妥当性を確認するため, 第一原理計算(*ab initio* ultra pseudopotential)によるPd/C のa 軸方向およびc 軸方向変化に対するエネルギー変化を計算し, その結果をそれぞれ図10(c), (d)に示す. 計算結果は, a, c 軸方向ともにほぼ実験データと同じ値においてエネルギー最小値を示している⁽³⁷⁾. 以上のように, HREM 観察と第一原理計算による構造最適化からナノ領域原子配列を決定していくことが可能となる. 最近では, $B_{36}N_{36}$ クラスターのHREM 像観察から, 分子軌道法により構造最適化し, 原子配列モデルを構築することも可能になってきている⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾.

ナノ空間構造制御されたナノカプセルは, ナノ固体潤滑材, クラスター保護膜, 超常磁性材料, 単一電子デバイス, 量子ドットによる発光, 気体貯蔵等, 様々な可能性を秘めている⁽²⁾⁽³⁸⁾⁻⁽⁴²⁾. 図11(a), (b)はそれぞれ, Pd_3P 超微粒子内包カーボンナノカプセルの[111]および[011]入射HREM 像である⁽⁴³⁾. 試料は Pd_3P 系クラスターとアモルファスカーボンを熱処理することにより形成した. Pd_3P 超微粒子の触媒作用により, アモルファスカーボンがグラファイト化し, チューブ状やオニオン状に変化しているのが観察される⁽⁴⁴⁾. 他にも低指数のHREM 像を5 方位から21枚撮影し, それぞれフーリエ変換し位相・強度情報を抽出し, 位相コン

図11 Pd_3P 超微粒子の(a) [111]および(b) [011]入射HREM 像. (c) 5 方位からの位相・強度を結合して逆フーリエ変換して得られた3次元HREM 像. (d) (c)から導き出された結晶構造モデル. (e) YB_{56} の3次元原子配列モデル. (f) 3方位の位相・強度結合後, 逆フーリエ変換して得られた3次元HREM 像.

トラスト伝達関数補正を行い, 最終的に3次元的にデータ結合して逆フーリエ変換して得られた3次元HREM 像を図11(c)に示す⁽⁴⁵⁾. これは通常の2次元に投影したHREM 像とは異なり, 3次元の結晶中のポテンシャル分布を直接示したものである⁽⁴⁶⁾. Pd およびP 原子分布がはっきり観察され, 図11(d)に示す構造モデルが構築された. このモデルにおいては, パルクの Pd_3P と比較して原子変位が生じているが, これはナノ粒子構造による表面原子配列緩和効果によるものと考えられる. 同様にして, YB_{56} の[100], [110], [111]の3方位の位相・強度情報を結合後, 逆フーリエ変換して得られた3次元HREM 像を図11(f)に示す. 図11(e)の3次元原子配列モデルからわかるようにY, B 原子が複雑に配置しているため, 複雑なポテンシャル分布を示す. 今後このような3次元HREM 像がナノ領域の3次元構造解析に大きく役立つと考えられる⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾.

6. 結 言

本稿では, 極微細ナノ領域における原子配列直接決定法と

して非常に大きな威力を発揮する HREM について、実例を示しながら述べた。詳細な解析方法については述べきれなかった点もあるが、参考文献中に示されているので参照していただきたい。またここに示した方法以外にもいくつかの解析方法が開発されつつある⁽⁴⁹⁾⁻⁽⁵²⁾。今後は“究極の原子の世界”を明らかにしていく方法として、HREM における各々の手法を結合させ、さらにナノ EDX-EELS、電子線ホログラフィー、収束電子回折などを結合させていくことにより、ナノ領域での局所的原子構造、電子構造、磁気構造を解明する方法が確立されていくであろう。

本稿に紹介させていただいた研究は、Lund 大学 Jan-Olov Bovin 教授、Anna Carlsson 博士、Reine Wallenberg 助教授、Jan-Olle Malm 助教授、Christer Svensson 講師、国立秋田工業高等専門学校 中島 理助教授、Max-Planck-Institut, Stuttgart Martin Jansen 教授、Bonn 大学 Cristoph Linke 博士、千葉工業大学 東以和美教授、Essen 大学 Günter Schmid 教授、無機材質研究所 田中高穂博士、いわき明星大学 石沢芳夫博士、大阪大学産業科学研究所 菅沼克昭教授、東北大学金属材料研究所 川添良幸教授、孫強博士、平賀賢二教授、青柳英二技官、Stockholm 大学 Sven Hovmöller 教授、Xiaodong Zou 助教授等、数多くの方々と共同研究であり、ここに深く感謝致します。

文 献

- (1) 奥 健夫: Boundary, **15**, No. 8(1999), 28.
- (2) 奥 健夫, 平野孝典, 菅沼克昭: Materials Integration, **12**, No. 8(1999), 41.
- (3) 奥 健夫: Boundary, **11**, No. 9(1995), 7.
- (4) T. Oku, D. Shindo, S. Nakajima, A. Tokiwa, M. Kikuchi, Y. Syono and K. Hiraga: Studies of *High Temperature Superconductors*, Nova Science Pub., Vol. 15(1995), 103.
- (5) T. Tanaka, Y. Ishizawa, J. Wong, Z. U. Rek, M. Rowen, F. Schäfers and B. R. Muller: Jpn. J. Appl. Phys., Series, **10**(1994), 110.
- (6) I. Higashi, M. Kobayashi, Y. Akagawa, K. Kobayashi and J. Bernhard: AIP Conf. Proc., **231**(1991), 224.
- (7) C. Linke and M. Jansen: Z. Anorg. Allg. Chem., **623**(1997), 1441.
- (8) A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott: Nature, **363**(1993), 56.
- (9) C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng and Y. Y. Xue: Nature, **365**(1993), 323.
- (10) S. Nakajima, T. Oku, K. Nagase and Y. Syono: Physica C, **262**(1996), 1.
- (11) 堀内繁雄: 高分解能電子顕微鏡, 共立出版, (1988).
- (12) 進藤大輔, 平賀賢二: 材料評価のための高分解能電子顕微鏡法, 共立出版, (1996).
- (13) D. B. Williams and C. B. Carter: *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Pub. Corp., (1996).
- (14) T. Oku, A. Carlsson, J.-O. Bovin, C. Svensson, L. R. Wallenberg, C. Linke and M. Jansen: Acta Crystallog., **B56**(2000), 363.
- (15) 奥 健夫, J.-O. Bovin, C. Svensson, A. Carlsson, C. Linke and M. Jansen: Ceramics, **34**, No. 9(1999), 788.
- (16) S. Hovmöller, A. Sjögren, G. Farrants, M. Sundberg and B.-O. Marinder: Nature, **331**(1984), 238.
- (17) T. E. Weirich, R. Ramlau, A. Simon, S. Hovmöller and X. D. Zou: Nature, **382**(1996), 144.
- (18) 奥 健夫, 東以和美, 平賀賢二, 青柳英二: Ceramics, **35**(2000), 784.
- (19) T. Oku and I. Higashi: Solid State Comm., **115**(2000), 547.
- (20) T. Oku and S. Nakajima: Surface Science, **407**(1998), L647.
- (21) 奥 健夫, 中島 理: Ceramics, **33**(1998), 760.
- (22) T. Oku and S. Nakajima: Appl. Phys. Lett., **75**(1999), 2226.
- (23) 奥 健夫, 中島 理: まてりあ, **39**(2000), 396.
- (24) T. Oku and S. Nakajima: J. Mater. Res., **13**(1998), 1136.
- (25) T. Oku, J.-O. Bovin, S. Nakajima, H. Kubota, T. Ohgami and K. Suganuma: Nanostr. Mater., **12**(1999), 563.
- (26) A. R. Smith and L. Eyring: Ultramicroscopy, **8**(1982), 65.
- (27) D. Shindo, T. Oku, J. Kudoh and T. Oikawa: Ultramicroscopy, **54**(1994), 221.
- (28) T. Oku, H. Kubota, T. Ohgami and K. Suganuma: Carbon, **37**(1999), 1299.
- (29) I. Higashi, K. Kobayashi, T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Solid State Chem., **133**(1997), 16.
- (30) T. Oku, A. Carlsson, L. R. Wallenberg, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, I. Higashi, T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Solid State Chem., **135**(1998), 182.
- (31) T. Oku and J.-O. Bovin: Phil. Mag. A, **79**(1999), 821.
- (32) T. Oku, J.-O. Bovin, I. Higashi, T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Mater. Res., (2000), in press.
- (33) W. Dong, T. Baird, J. R. Fryer, C. J. Gilmore, D. D. MacNicol, G. Bricogne, D. J. Smith, M. A. O'Keefe and S. Hovmöller: Nature, **355**(1992), 605.
- (34) T. Oku, G. Schmid and K. Suganuma: J. Mater. Chem., **8**(1998), 2113.
- (35) T. Oku, Q. Sun, D.-S. Wang, Q. Wang, Y. Kawazoe, G. Schmid and K. Suganuma: Mater. Trans., JIM, **40**(1999), 1213.
- (36) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: Advances in Physics, **30**(1981), 139.
- (37) Q. Sun, Q. Wang, D. S. Wang, T. Oku and Y. Kawazoe: Mol. Cryst. Liq. Cryst., **340**(2000), 283.
- (38) T. Oku, T. Hirano, M. Kuno, T. Kusunose, K. Niihara and K. Suganuma: Mater. Sci. Eng., **B74**(2000), 206.
- (39) T. Hirano, T. Oku and K. Suganuma: Diamond and Related Mater., **9**(2000), 625.
- (40) T. Oku and K. Suganuma: Chem. Comm., (1999), 2355.
- (41) T. Oku, T. Kusunose, K. Niihara and K. Suganuma: J. Mater. Chem., **10**(2000), 255.
- (42) T. Oku and M. Kawaguchi: Diamond and Related Mater., **9**(2000), 906.
- (43) 奥 健夫, J.-O. Bovin, A. Carlsson, L. K. L. Falk, G. Schmid and T. Kubicki: Ceramics, **33**(1998), 761.
- (44) F. Cesar, J.-O. Bovin, L. R. Wallenberg, G. Karlsson, L. K. L. Falk and T. Oku: J. Mater. Res., **15**(2000), 1857.
- (45) A. Carlsson, T. Oku, J.-O. Bovin, L. R. Wallenberg, J.-O. Malm, G. Schmid and T. Kubicki: Angew. Chem. Int. Edit., **37**(1998), 1217.
- (46) K. H. Downing, H. Meisheng, H.-R. Wenk and M. A. O'Keefe: Nature, **348**(1990), 525.
- (47) A. Carlsson, T. Oku, J.-O. Bovin, G. Karlsson, Y. Okamoto, N. Ohnishi and O. Terasaki: Chem. Eur. J., **5**(1999), 244.
- (48) A. Carlsson, G. Karlsson, J.-O. Bovin, T. Oku, Y. Okamoto, N. Ohnishi and O. Terasaki: Euro. Phys. J. D., **9**(1999), 623.
- (49) G. Möbus and M. Rühle: Ultramicroscopy, **56**(1994), 54.
- (50) W. E. King and G. H. Campbell: Ultramicroscopy, **56**(1994), 46.
- (51) H. W. Zandbergen, J. Jansen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Jr Peck and E. M. Gyorgy: Nature, **372**(1994), 759.
- (52) J. M. Zuo, M. Kim, M. A. O'Keefe and J. C. H. Spence: Nature, **401**(1999), 49.