

解 説

収束電子回折法による構造相転移の研究

津田 健治
東北大学 多元物質科学研究所

(受取日 : 2012 年 8 月 31 日, 受理日 : 2012 年 10 月 5 日)

Study of Structural Phase Transformations Using Convergent-Beam Electron Diffraction

Kenji Tsuda
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials,
Tohoku University

(Received Aug. 31, 2012; Accepted Oct. 5, 2012)

The convergent-beam electron diffraction (CBED) technique and its applications to phase transformations are described. Point- and space-group determination, nanometer-scale crystal structure refinement and electrostatic potential analysis using CBED are presented along with examples of the low-temperature ferromagnetic insulator phase of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.12$) and the orbital-ordered phase of FeCr_2O_4 .

Keywords: convergent-beam electron diffraction (CBED), phase transformation, point and space groups, crystal structure and electrostatic potential analysis



津田 健治
Kenji Tsuda
E-mail: k_tsuda@tagen.tohoku.ac.jp

1. はじめに

構造相転移における結晶構造の変化、すなわち結晶の対称性（点群・空間群）や原子の微小な変位を調べるためには、X線・中性子回折が用いられるのが普通です。しかしながら、X線・中性子回折を用いて点群・空間群を決定することは、それほど容易ではありません。これは、X線・中性子回折では多くの場合一回散乱（運動学的回折）がほぼ成り立ち、 hkl 反射と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射の強度が等しくなるためです（フリーデル則）。このため中心対称の有無が判別できず、ラウエ群（中心対称を持つ11個の点群）までしか判別できません。32個の点群を判別するためには、圧電性などの物性測定や異常分散効果の利用が必要になります。また、相転移に伴い導入される微小な双晶・ドメイン構造は、さらに問題を困難にします。このような場合、収束電子回折（Convergent-beam electron diffraction: CBED）と呼ばれる手法が有効です。CBED法では、電子線の強い多重散乱（動力学回折）効果を利用して中心対称の有無を判別して点群を一意に決定できます。さらに動力的消滅則と呼ばれる効果を用いてらせん軸・映進面の判別を行うことが可能で、ほとんどの空間群を判別できます。¹⁻³⁾ 実際、X線・中性子回折で空間群が判別困難な試料に対してCBED実験を行う例が増えています。また、CBED法ではナノメートルサイズに収束した電子線を用いるので、複雑な双晶・ドメイン構造などがあっても単結晶領域を選択して解析することができます。さらに、CBED法は、相転移にともなう原子位置・熱振動や静電ポテンシャル分布のわずかな変化をとらえる定量的な結晶構造解析が可能です。⁴⁻⁹⁾

本稿では収束電子回折法について簡単に紹介し、構造相転移研究への適用例を示します。

2. 収束電子回折法について

CBED法は、円錐状に収束させた電子線を試料のナノメートルサイズの領域に照射して回折図形を得る方法で、分析タイプの透過型電子顕微鏡で容易に実行できます。^{2,9)} Fig.1 に通常の制限視野電子回折（Selected area electron diffraction: SAED）法とCBED法での光線図を示します。

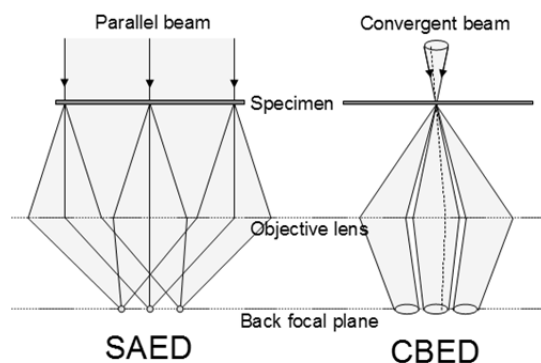


Fig.1 Ray path diagrams of SAED and CBED methods.

SAED法では平行な電子線を試料に照射して、対物レンズの後焦点面上に回折スポットを得ます。一方、CBED法では電子線を円錐状に収束して試料に照射し、入射電子線の角度の広がりに応じて各回折波がディスク状に広がった図形を得ます。CBED法では入射方向の違いによる回折波の強度変化を見ていることとなります。このためSAED図

形よりも格段に多い情報がCBED図形から得られます。

実例として、実験で得たSrTiO₃ [001]入射のSAED図形およびCBED図形をFig.2に示します。SAED図形のスポット状の回折波がCBED図形ではディスク状になり、ディスク内に強度分布が現れていることがわかります。この強度分布には、[001]軸に関する4回回転対称、{100}面についての鏡映対称および{110}面についての鏡映対称（それぞれ図中で m , m' と示した）、すなわち対称性 $4mm$ が見られます。これは、電子線入射方向から投影した試料の2次元対称性を表しています。SAED図形からこのような対称性の情報を読み取るのは困難です。

SAED法では電子線の照射領域は通常100 nm程度より大きく、領域内での試料の厚さ・方位の変化は避けられません。一方CBED法では、試料厚さ・方位が一定とみなせるようなナノ領域を選択できるので、定量解析に耐える回折強度データが得られるという特徴もあります。

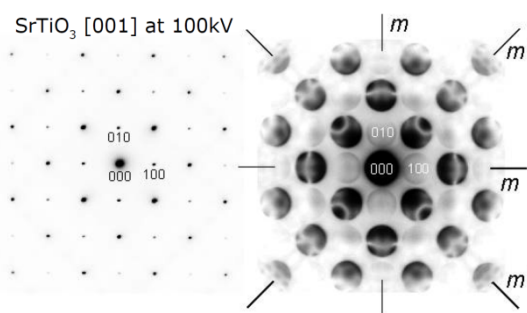


Fig.2 SAED (left) and CBED (right) patterns of SrTiO₃ taken at [001] incidence.

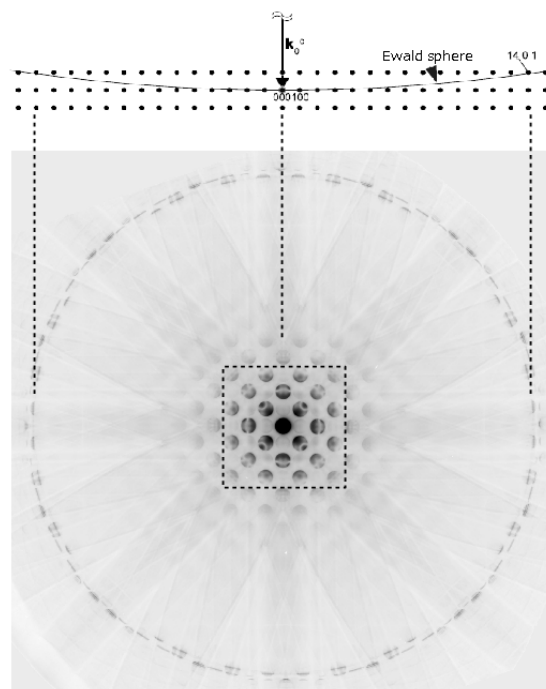


Fig.3 [001] CBED pattern of SrTiO₃ including HOLZ reflections and the corresponding Ewald sphere and reciprocal lattice

Fig.3は、Fig.2と同じCBED図形をより広い角度範囲で表示したものです。中心の四角で囲った領域がFig.2に対

応じます。中心から離れたところ（高角側）にリング状に配列した強度が見られます。これに対応する逆格子点と Ewald 球（横から見た）を図の上部に示しました。Fig.2 で示したような CBED 図形の中心領域にある回折ディスクは逆格子空間の原点付近で Ewald 球の近くにある逆格子点に対応し、Fig.3 の高角側のリング状に並んだ回折ディスクは高角側で Ewald 球の近くにある上の層の逆格子点に対応します。これらはそれぞれ、零次ラウエ帯 (Zeroth-order Laue zone: ZOLZ) 反射、高次ラウエ帯 (Higher-order Laue zone: HOLZ) 反射と呼ばれます。HOLZ 反射は入射方向の逆格子ベクトル成分を含むため、投影ではなく試料の 3 次元的な対称性が現れます。この場合 HOLZ 反射は ZOLZ と同じく対称性 $4mm$ を示しています。

3. 構造相転移における結晶対称性変化の検出

CBED 図形に現れる対称性を利用して、結晶点群・空間群が決定できます。点群・空間群決定の流れは次のようになります¹⁻³⁾。

- (1) **CBED 図形の撮影**： 複数の異なる入射方位から CBED 図形を撮影します。ひとつの方位からは、晶帯軸入射の CBED 図形 (Zone-axis pattern: ZAP), 晶体軸から電子ビームをわずかに傾斜してある回折波 G を Bragg 条件に励起したもの、回折波 $-G$ を Bragg 条件に励起したものの計 3 枚の CBED 図形を撮影するのが標準的なやり方です。Fig.4 に、Si [110]入射の 3 枚の図形の例を示しました。+DP, -DP ではそれぞれ 002 回折ディスクと $00\bar{2}$ 回折ディスクが Bragg 条件を満たしています。

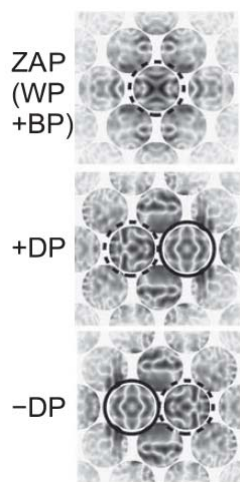


Fig.4 CBED patterns used for point-group determination. Zone-axis pattern (ZAP) and two dark patterns (+DP and -DP). Transmitted and Bragg-excited disks are indicated with dotted and solid circles, respectively.

- (2) **回折群の決定**： (1)で述べた 3 枚の CBED 図形から、Whole pattern (WP), Bright-field pattern (BP), Dark-field pattern (DP), \pm DP と呼ばれる 4 つの図形の対称性を読み取ります。ここで、WP は ZAP 全体の対称性、BP は WP のうち透過ディスク(000)のみの対称性、DP は回折ディスク G 内の対称性、 \pm DP は $+G$ 波の DP (+DP) と $-G$ 波の DP (-DP) を並べた図形 (試料の同じ領域から撮影した 2 枚の写真) を表します。WP, BP, DP, \pm DP に

現れ得る対称性を Fig.5 に模式的に示しました。各図形がどの対称性を持っているかを読み取ります。 \pm DP は中心対称性の有無を判別するために重要です。Fig.4 の場合、WP および BP の対称性はどちらも $2mm$ 、DP の対称性は $2m, m_2$ 、 \pm DP の対称性は $21_R, m_v(m_v)$ と読み取ることができます。

WP, BP, DP, \pm DP の対称性から対応表を参照して回折群を決めます。^{1,3)} 回折群とはある入射の CBED 図形で得られる対称性を表すもので 31 種類あります。Fig.4 の場合には回折群は $2mm1_R$ となります。回折群の詳細については参考文献をご参照ください。^{1,3)}

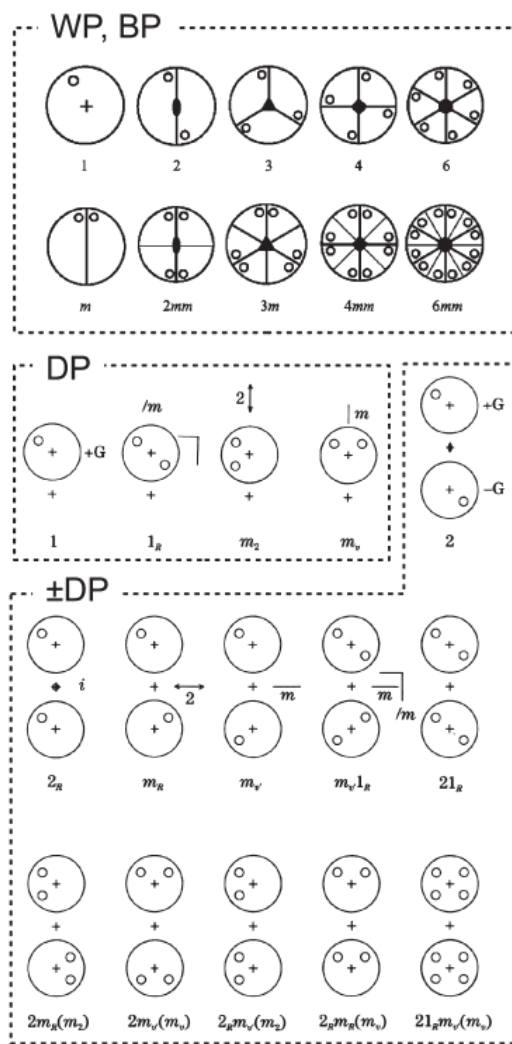


Fig.5 Schematic diagram of symmetries appearing in WP, BP, DP and \pm DP.

- (3) **点群の決定**： 幾つかの方位で回折群が決まると、回折群と点群の対応表^{1,3)}を利用して可能な点群の候補を絞り込み、点群を決定できます。
- (4) **格子型の決定**： 回折波の運動学的消滅則から格子型 (ブラベー格子) を決めます (格子形による消滅則は多重散乱で破れることはありません)。
- (5) **空間群の決定**： 点群・格子型が決まると可能な空間群の候補が絞れます。ここで動力的消滅則 (Dynamical extinction) を調べてらせん軸・映進面の有無を調べ、空間群を判別します。動力的消滅則とは多重散乱効

果により起きる消滅則です。すべての空間群 230 個の各入射方位に対してどの反射に動力的消滅則が現れるかが表として与えられています。¹⁾

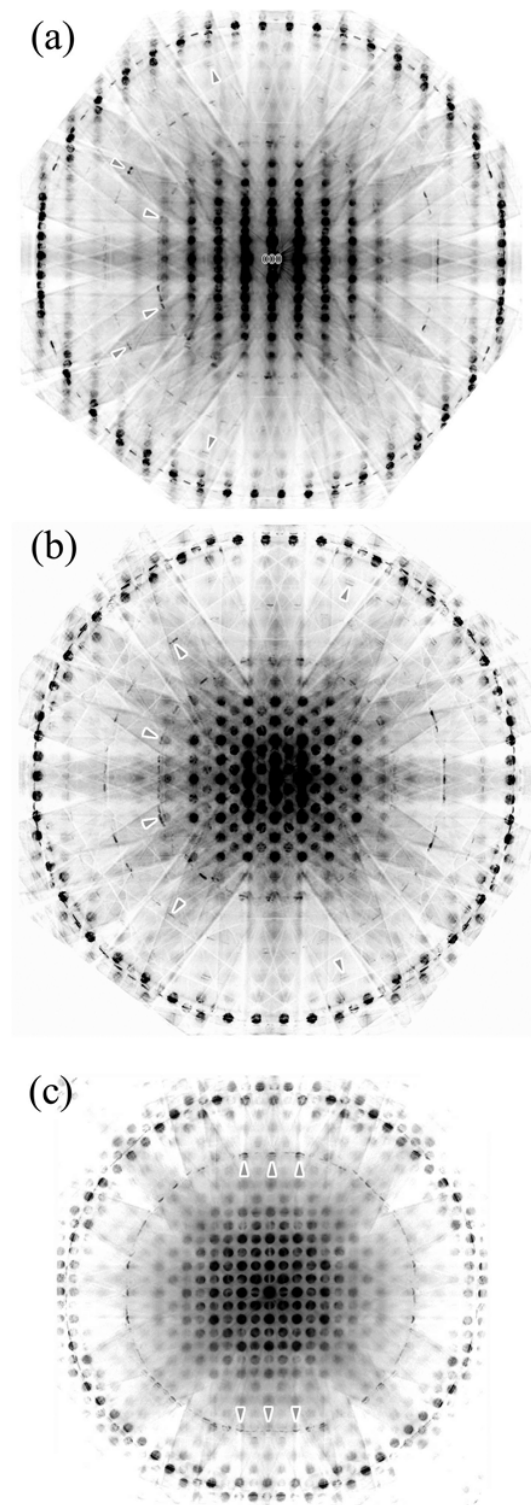


Fig.6 CBED patterns of the low-temperature phase of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.12$) taken at 90 K with (a) [100], (b) [010] and (c) [001] incidences. Super lattice reflections of higher-order Laue zone are indicated by arrowheads, showing no symmetries.

点群・空間群決定の例として $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.12$)への適用例を示します。¹⁰⁾ この物質は ABO_3 のペロブスカイト型構造を持ち、A サイトに La および Sr, B サイトに Mn が位置します。室温の常磁性絶縁体相から温度を下げると、中間相の強磁性金属相を経て、145 K 以下の低温強磁性絶縁相に構造相転移することが知られています。^{11,12)} 粉末中性子回折実験¹²⁾からは、室温相、中間相、低温強磁性絶縁体相は同じ空間群 Pnma に属し、単位胞は $\sqrt{2}a_{pc} \times \sqrt{2}b_{pc} \times 2c_{pc}$ とに属すると報告されていました (ここで a_{pc} , b_{pc} , c_{pc} は擬立方ペロブスカイト構造の格子定数)。一方、単結晶中性子回折¹²⁾からは、粉末回折の結果と異なり、低温強磁性絶縁体相が $2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 4c_{pc}$ の超格子構造を持つと報告されましたが、その空間群は明らかにされていませんでした。このため低温強磁性絶縁体相に CBED 法が適用されました。

まず SAED 図形から 145 K 以下の低温相は、中性子回折の結果とは異なり、 $2a_{pc} \times 4b_{pc} \times 4c_{pc}$ の単位胞を持つことが明らかにされました。**Fig.6(a)**, **Fig.6(b)**, **Fig.6(c)**にそれぞれ [100], [010], [001] 入射の低温相の単ドメインから得た CBED 図形を示します。相転移にともない複雑な双晶ドメイン構造が導入されますが、CBED 図形は単ドメインのナノサイズの領域から得られました。どの図形でも、中心部の ZOLZ 反射と一番外側の強い HOLZ 反射の間に、矢印で示した弱い HOLZ 反射によるリングが見られます。これらの弱い HOLZ 反射は、低温相でのみ現れる超格子反射であり、低温相構造の対称性を決定する上で重要です。

Fig.6(a)の CBED 図形を見ると、強度の強い基本反射は 145 K 以上の斜方晶相と同様のほぼ $2mm$ の対称性を示していますが、図中の矢印で示した弱い超格子反射の強度を詳細に見ると、WP の対称性は 1, すなわち対称性を持たないことがわかります。同様に、**Fig.6(b)**および **Fig.6(c)**も WP の対称性は 1 です。これらの対称性と回折群の関係および回折群と点群の関係の表を参照すると、可能な点群は三斜晶系の 1 もしくは $\bar{1}$ に絞られます。

Fig.7(a)と **Fig.7(b)**は、[010]入射からわずかに結晶を傾けて、それぞれ 001 反射と $00\bar{1}$ 反射 (室温相の単位胞での指数) を Bragg 条件に励起して得た CBED 図形です。001 反射と $00\bar{1}$ 反射は、室温相の空間群 Pbmn では禁制反射ですが、低温相では十分な強度があります。**Fig.7(a)**の 001 反射ディスクと **Fig.7(b)**の $00\bar{1}$ 反射ディスクの強度分布は、平行移動して重なる対称性を有していることがわかります。これは **Fig.5** の $\pm DP$ の対称性のうち 2_R と表されます。これは点群が 1 でなく中心対称性を持つ $\bar{1}$ であることを示しています。ここから、空間群は三斜晶系の $\text{P}\bar{1}$ と一意に決定できました。¹⁰⁾

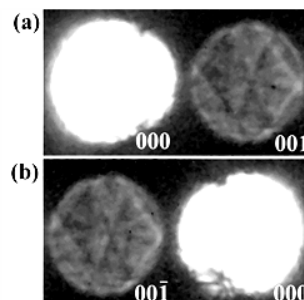


Fig.7 CBED patterns of the low-temperature phase of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.12$) taken at the exact Bragg conditions of (a) 001 and (b) $00\bar{1}$ reflections by slightly tilting the specimen from the [010] incidence.

この結果は、それまで報告されていた粉末中性子回折¹²⁾および単結晶中性子回折の結果¹³⁾と異なるもので、ナノサイズの電子プローブを用いて単ドメインから回折データが得られるCBED法ならではのものと言えます。

4. 結晶構造・静電ポテンシャル分布解析

CBED法を用いて定量的な結晶構造解析を行うことが可能です。試料の厚さ・方位一定のナノメートル領域から得たCBED図形の回折強度分布を、多重散乱計算（動力学回折理論計算）による強度と定量的に比較して、結晶構造パラメーター（原子位置・熱振動パラメーター・低次結晶構造因子など）を精密化することができます。われわれのグループは、ハードウェア・ソフトウェア両面の開発により、このような解析を世界で初めて実現しました。^{4-9, 14)}

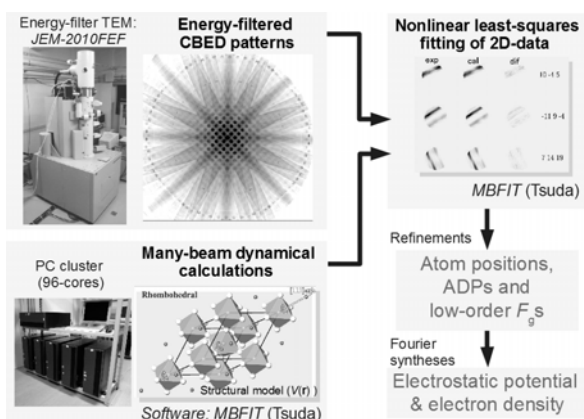


Fig.8 Procedure of crystal structure analysis using CBED.

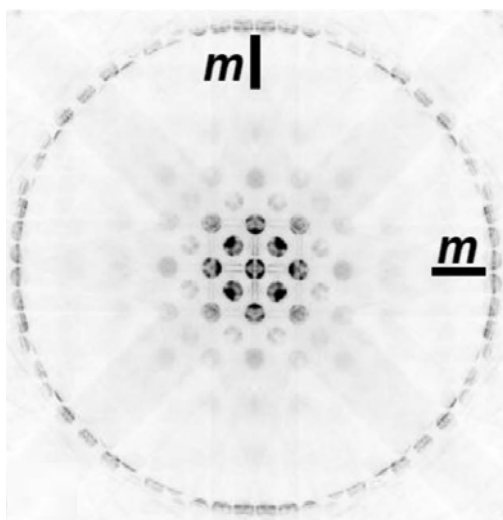


Fig.9 Energy-filtered CBED pattern of the low-temperature phase of FeCr₂O₄ taken at 90 K with [110] incidence.

解析手順は Fig.8 のようになります。まず CBED 図形を撮影しますが、定量解析を可能にするために、エネルギーフィルターを搭載した透過型電子顕微鏡を用います。非弾性散乱バックグラウンドを除去してCBED図形を取得します。この図形から電子レンズによる歪みの補正等を行って各回折ディスクの二次元強度分布を取り出します。また、

精密化する結晶構造パラメーター（原子位置・原子変位パラメーター・占有率・低次結晶構造因子）を含む結晶構造モデルを作成して動力学回折強度計算を行います。これら、実験と計算の二次元強度分布を非線形最小二乗法に基づいて定量比較し、結晶構造パラメーターを精密化します。これら結晶構造パラメーターからフーリエ合成によって単位胞内の静電ポテンシャル分布を得ます。さらに Poisson 方程式を通して電子密度分布まで得られます。

結晶構造・静電ポテンシャル分布解析の例として、FeCr₂O₄の軌道秩序相転移への適用を紹介します。¹⁵⁾ FeCr₂O₄はFeO₄四面体とCrO₆八面体からなる正スピネル構造をとります。室温の立方晶相から約135Kで正方晶相へ構造相転移を起こしますが、¹⁶⁾これに伴いFe原子の3d電子のe軌道が軌道秩序を示すと予想されていました。¹⁷⁾CBED法で軌道秩序状態のこのFe原子まわりの静電ポテンシャル分布を観測し、軌道秩序による微小な変化を見出しました。

構造解析に先立ち、前節と同様にCBEDによる空間群決定を行い、低温相の空間群をI4₁/amd (no. 141)と決定しました。Fig.9に、FeCr₂O₄低温相の[110]入射で得たCBED図形を示します。弱い反射に着目すると対称性は立方晶相の4mmから破れて2mmとなっています。また高次ラウエ帯反射の作る図形から格子定数をa = 5.93(2) Å, c = 8.26(3) Åと決定しました。[110], [100], [210]入射CBED図形の定量解析を行って原子位置・異方性原子変位パラメーター・低次結晶構造因子を精密化しました。その結果、FeO₄四面体がc方向に圧縮され、FeO₄四面体のFe-Oボンド間の角度が、室温立方晶相の109.5°から111.8°に増加していることがわかりました。さらに、精密化した原子位置・原子変位パラメーターおよび低次結晶構造因子から静電ポテンシャル分布および電子密度分布を得ました。

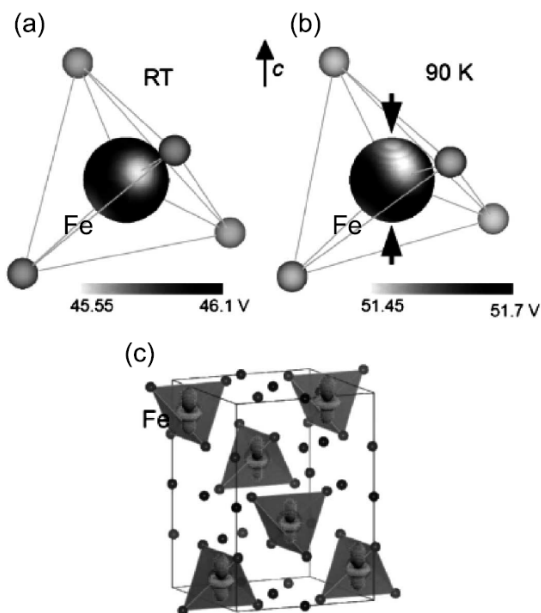


Fig.10 (a) 4 e/Å³ isosurface of FeO₄ tetrahedron of the room temperature phase colored with electrostatic potential and (b) that of the low-temperature phase. (c) Schematic diagram of Fe 3d orbital-ordered state.

Feの3d電子の変化を詳細に見るために、FeO₄四面体を取り出して4 e/Å³等電子密度面上の静電ポテンシャル分布

をプロットしたものを **Fig.10** に示します。 **Fig.10(a)** および **10(b)** はそれぞれ室温および 90 K での低温相での結果です。室温では、隣接する酸素イオンの電子の影響により静電ポテンシャルが低下しているのが見られるだけで、低温相では、これに加えて等電子密度面の c 軸に沿う方向（図に矢印で示した上下方向）でも静電ポテンシャルが低下しています。これは、 c 軸に沿う方向で電子密度が増加していることを意味し、Fe $3d$ 電子の $3z^2-r^2$ 型軌道が c 軸に沿う向きに存在していることを示しています。この軌道は、**Fig. 10(c)** に示したように、単位胞中のすべての FeO_4 四面体で同じ c 軸方向を向いたフェロ的軌道秩序となっており、軌道秩序を直接観測したものとと言えます。

軌道秩序によるわずかな電子密度分布の異方性を静電ポテンシャル分布を通して直接観察したのはこの解析¹⁵⁾が初めてです。

5. おわりに

CBED 法の概略を紹介し、CBED 法による結晶点群・空間群の決定と、定量的な結晶構造・静電ポテンシャル分布解析について、構造相転移物質への適用例を示しました。

CBED 法は、特に、X 線・中性子回折法では得られない、ナノスケールの局所構造情報が得られる特徴を生かして、様々な応用が期待できます。われわれのグループでは、現在、強誘電体の構造相転移に伴い生成するナノドメインの詳細な解析を進めています。

謝 辞

日頃から多大なサポートをいただいている東北大学多元物質科学研究所の寺内正己教授に感謝いたします。

文 献

- 1) M. Tanaka, "International Tables for Crystallography", ed. U. Shumueli, 3rd edn., Vol. B, pp.307-356, IUCr, Springer, Dordrecht (2008).
- 2) 津田健治, 顕微鏡 **44**, 280-285 (2009).
- 3) M. Tanaka and K. Tsuda, *J. Electron Microsc.* **60** (suppl. 1), S245-S267 (2011).
- 4) K. Tsuda and M. Tanaka, *Acta Cryst.* **A55**, 939-954 (1999).
- 5) K. Tsuda, K. Takagi, Y. Ogata, T. Hashimoto, and M. Tanaka, *Acta Cryst.* **A58**, 514-525 (2002).
- 6) Y. Ogata, K. Tsuda, and M. Tanaka, *Acta Cryst.* **A64**, 587-597 (2008).
- 7) 津田健治, 日本結晶学会誌 **52**, 184-189 (2010).
- 8) 津田健治, 日本結晶学会誌 **53**, 380-386 (2011).
- 9) 津田健治, 「第 5 版実験化学講座 11 巻: 物質の構造 III 回折」, 日本化学会編, 丸善, 分担執筆, 9.1 章, pp.421-452 (2006).
- 10) K. Tsuda, M. Tanaka, K. Hirota, and Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1101-1105 (2001).
- 11) Y. Endoh *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4328-4331 (1999).
- 12) H. Kawano *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, R14 709-14712 (1996).
- 13) Y. Yamada *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 904-907 (1996).
- 14) M. Tanaka, K. Tsuda, M. Terauchi, K. Tsuno, T. Kaneyama, T. Honda, and M. Ishida, *J. Microsc.* **194**, 219-227 (1999).
- 15) K. Tsuda, D. Morikawa, Y. Watanabe, S. Ohtani, T. Arima, *Phys. Rev. B* **81**, 180102(R)-1-4 (2010).
- 16) G. Shirane, D. E. Cox, and S. J. Pickart, *J. Appl. Phys.* **35**, 954-955 (1964).
- 17) T. Arima, Y. Watanabe, K. Taniguchi, M. Watanabe, and Y. Noda, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 807-809 (2007).