

平成 22 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2006～2009  
 課題番号：18360300  
 研究課題名（和文） 局所領域三次元原子構造解析のための電子線励起 X 線ホログラフィーの開発  
 研究課題名（英文） Development of electron excited X-ray holography for micro-area 3D atomic structure analysis  
 研究代表者  
 林 好一 (Hayashi Koichi)  
 東北大学・金属材料研究所・准教授  
 研究者番号：20283632

研究成果の概要（和文）：電子線を試料に照射し、試料方位を変える際の特性 X 線の強度変化を測定することにより、原子の三次元配置を記録したホログラムを測定できる”電子線励起 X 線ホログラフィー”を提案した。本研究では、SrTiO<sub>3</sub> 単結晶に 6keV の電子ビームを照射し、得られた Ti K のホログラムから、フーリエ変換により近接の Sr 及び Ti 原子を再生することに成功した。また、原子分解能ホログラフィー技術の最先端の応用として、混晶材料である気希薄磁性半導体 Zn<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Te 及び形状記憶合金 Ti<sub>50</sub>Ni<sub>44</sub>Fe<sub>6</sub> の局所的な格子歪みを、X 線ホログラフィーを用いて評価した。

研究成果の概要（英文）：We proposed the “electron excited X-ray holography”, which can record the atomic resolution hologram by measuring an electron beam direction dependence of characteristic X-ray intensities from a sample. In this work, Ti K hologram was measured with 6 keV electron beam and atomic images of neighboring Sr and Ti were successfully reconstructed from its Fourier transform. Moreover, as advanced applications of atomic resolution holography, local lattice distortions of the mixed crystal of the diluted magnetic semiconductor Zn<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Te and the shape memory alloy of Ti<sub>50</sub>Ni<sub>44</sub>Fe<sub>6</sub> were successfully estimated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2007 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2008 年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2009 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：ホログラフィー，電子顕微鏡，三次元原子像，局所構造，結晶構造

1. 研究開始当初の背景

(1) 放射光依存の原子分解能ホログラフィー材料中の添加元素や触媒反応などにお

る特定元素周辺の局所構造解析は、例えば、X線吸収微細構造法(EXAFS)などに代表されるよう、材料の特性発現機構を解明する上で

重要な技術である。しかしながら、EXAFSからは一次元的な動径分布関数が得られるのみで、原子配置の決定には思考錯誤的な考察を要する。このようなプロセスを経ずに簡便に構造解析を行うためには、一義的に三次元的な原子位置を決定できる手法が必要である。これを実現できる技術が、X線光電子ホログラフィーや蛍光X線ホログラフィーである。両技術を用いて、精密構造解析を行う場合には、高輝度かつ波長可変なX線源による多波長ホログラム記録が必要であるため、放射光実験施設の利用が有効である。しかしながら、マシンタイムの制限などから必要な時にいつでも利用できるわけではない。さらに、X線ビームを励起源とする両技術は、その集光の難しさから、数mm以上の試料サイズの単結晶やエピタキシャル薄膜などの限られた材料しか測定できないという問題点を有している。従って、上記のような問題点を解決できる新しい原子分解能ホログラフィーの出現が待たれていた。

そこで、我々は、電子線励起X線ホログラフィーと名づけた新しい原子分解能ホログラフィーを提案した。本手法は、直接、特性X線発生原子に届く電子を参照波、近接原子に散乱された電子を散乱波とし、その干渉パターンを試料の方位を変えた際の特性X線の強度変化として記録する方法である。本手法は、表面構造観察に用いられるX線光電子ホログラフィーの光学的相反定理を利用した技術であり、基本的にはX線光電子ホログラフィーと同じ効果が得られる。放出されるX線をホログラム記録のプロブとするが、電子波の干渉を利用した手法であり、従って原子に対する電子線散乱能は大きいと、バックグラウンドに対する信号の比(S/B比)は10%以上ある。(X線の干渉を利用する蛍光X線ホログラフィーの場合にはS/B比が0.1%程度)また、ビームの収束性に優れており、ナノメートルサイズの微結晶粒の多波長ホログラムの測定が原理的には可能である。従って、最低数 $\text{mm}^2$ の面積の結晶サイズを必要としていた従来の原子分解能ホログラフィー技術に比べ、格段に測定対象が広がり、局所的な構造情報が得られる上に正確な原子像を再生できる可能性がある。例えば、多結晶中の一つ一つのグレイン、または不純物の偏析しやすい粒界・界面、数ミクロンサイズの発光素子などの極めて微小な領域に含まれる様々な元素周辺の三次元局所構造などの解析が可能となる。

## (2)局所格子歪みの定量

言うまでもなく、物質の原子配列を知ること、物質の性質を理解するために非常に重要なことである。もし、物質が完全な単結晶であったなら、X線回折あるいは中性子回折を用いた単結晶構造解析は完全な方法であ

り、単結晶の周期構造を完全に把握できる。たとえその結晶がタンパク質のように巨大なユニットセルであったとしても、適切なモデルを必要とするが、単結晶ユニットセル中の個々の原子の詳細な位置を決定できる。

一方、試料が完全な結晶でない場合、例えば多種の元素によって混合された場合には、上記の構造解析手段では、個々の元素の位置を完全に決定することはできない。それは、原子構造にゆらぎが導入されるからである。その結果、結晶のユニットセルの大きさは原理的には無限大になってしまう。最近では、ほとんどの機能材料は、数多くの元素が混合されることによってできている。

そこで、この原子ゆらぎによって引き起こされる特定元素周辺の局所格子歪みを定量的に評価できる手法の出現が待たれていた。

## 2. 研究の目的

### (1)電子線励起X線ホログラフィーの実証実験

現有の走査電子顕微鏡に、新たに半導体検出器、専用のステージを導入し、電子線励起X線ホログラフィー装置の設計・開発を行う。装置製作後は、単結晶を標準試料として用い、多波長ホログラムの基礎データを収集し、フーリエ変換による原子像の再生を試みる。電子線励起X線ホログラフィーは、世間に広く普及している電子顕微鏡に簡単に組み込めるために、本提案の遂行により技術が確立されれば、国内に数社ある電子顕微鏡の開発メーカーと協力し事業化できる可能性があり、波及効果は大きいと考える。本研究では、電子線励起X線ホログラフィーの測定技術、原理の理解と構造解析技術の確立を目的とする。

### (2)X線ホログラフィーによる機能材料の局所格子歪み定量

混晶系材料、例えば、希薄磁性半導体 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は、EXAFSによって得られる第一近接間距離とX線回折によって得られる平均的な格子の長さに差異がることが報告されている。これは、EXAFSの結果がPauling則と呼ばれる結合長をほぼ一定に保つ法則に従い、X線回折の結果が、組成によって平均格子長が連続的に変化するVegard則に従った振る舞いを起こすためである。このX線回折とEXAFSの結果のギャップを埋めるために中距離秩序を正確に求めることのできる新たな実験技術が必要である。この中距離秩序を三次元原子像として再現できるため、Pauling則とVegard則のギャップを埋めるための情報を得るには、X線ホログラフィーは非常に良い方法である。ここでは、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ にX線ホログラフィーを適用し、特定元素周辺の局所格子歪みを評価し、どこでPauling結合長とVegard則が繋がって

いるかを明らかにする。

また、上記材料に加え、TiNi系形状記憶合金の関連材料である $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$ 単結晶を試料として選定し、その相転移挙動を蛍光X線ホログラフィーで評価した。形状記憶合金は母相(P相)とマルテンサイト相を行き来することによって起こるが、TiNiのNiの6%をFeに置換した $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$ はマルテンサイト相が抑えられ、常温から低温に向かってP相、incommensurate(IC)相、commensurate(C)相へと変化する。このC相は、マルテンサイト変態の前駆現象とみなされており、詳細に研究することにより、マルテンサイト変態のメカニズムが解明されるという期待がある。この相転移現象に対しても、局所的な格子歪が絡んでいる可能性があり、X線ホログラフィーを用い、構造相転移機構の解明に挑戦した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 電子線励起X線ホログラフィーの実験

実験は、field-emissionタイプの電子銃を持つ走査型電子顕微鏡(JEOL;JSM-6500F)を用いて行った。 $\text{SrTiO}_3$ (001)面の単結晶を測定試料として用いた。6keVの電子ビームを試料に照射し、試料から放出されるTi K特性X線をエネルギー分散方式のX線検出器で検出した。試料の方位角度を、 $0^\circ \leq \phi \leq 100^\circ$ そして $24^\circ \leq \theta \leq 64^\circ$ の範囲で変化させ、 $\phi$ 方向は $1^\circ$ ステップで、 $\theta$ 方向は $2^\circ$ ステップで走査し、各点で特性X線のスペクトルを測定した。(ここで、 $\phi$ は回転角、 $\theta$ は入射角度である。)1スペクトルの測定時間は200秒で、Ti K $\alpha$ 線の各点でのカウント数は2000を超える。このTi K $\alpha$ 線の強度を $\phi$ と $\theta$ の関数にしてプロットしたものが原子分解能ホログラムとなる。

#### (2) $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ 及び $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$ のX線ホログラフィーの実験

X線ホログラフィーの実験は、つくば市にある高エネルギー加速器研究機構にある放射光実験施設Photon Factory(PF)のビームラインBL6Cを用いて行った。単色化したX線を試料に照射し、 $\phi$ と $\theta$ を変化させながら、試料から放出される蛍光X線を測定する。蛍光X線は、円筒型結晶グラファイトでエネルギー分析した後、高速のアバランシェフォトダイオード(APD)で検出する。

$\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ の場合は、 $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ ( $0.35^\circ$ ステップ)、 $0^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ ( $1^\circ$ ステップ)の範囲で走査させ、Zn K $\alpha$ 線を検出した。入射X線は、 $0.5\text{keV}$ ステップで $11\text{keV}$ から $15\text{keV}$ までの9つのエネルギーでホログラムを測定した。

$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_6$ の場合は、 $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ ( $0.35^\circ$ ステップ)、 $0^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ ( $1^\circ$ ステップ)の範囲で走査させ、Fe K $\alpha$ 線を検出した。入射X線は、 $0.5\text{keV}$ ステップで $8\text{keV}$ から $12\text{keV}$ まで

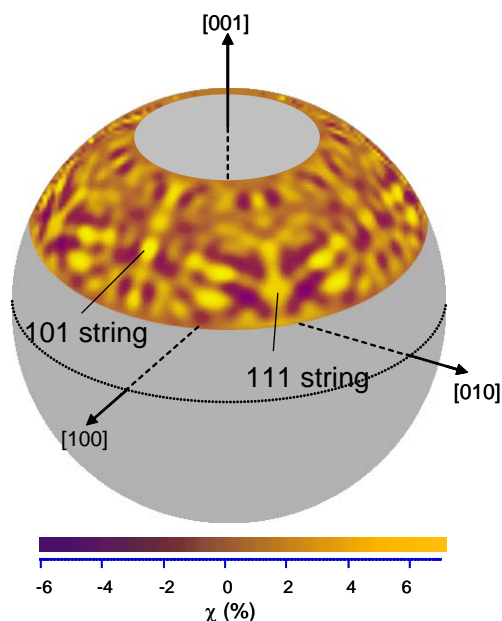


図1 電子線励起X線ホログラフィーによる $\text{SrTiO}_3$ のTi Kホログラム。

の9つのエネルギーを用いた。試料温度は、クライオストリームを用いて、 $100\text{K}$ と $225\text{K}$ に制御し、P相とC相のホログラムを測定した。

### 4. 研究成果

#### (1) 電子線励起X線ホログラフィー

Ti K $\alpha$ 線の強度から求められたホログラムを図1に示す。この図は、Ti K $\alpha$ 線の強度をバックグラウンドで引き、さらにそのバックグラウンドの強度でノーマライズしたものである。この図から、約12%のコントラストのパターンが得られていることが分かる。この値は、従来の光電子ホログラフィーのものよりも数倍弱いだが、X線ホログラフィーや中性子線ホログラフィーに比べると二桁程度強い。また、そのパターンには、図中にAまたはBと示されている強いスポットが現れているが、これらは光電子ホログラフィーで典型的に見られるforward focusingと呼ばれるものである。 $\text{SrTiO}_3$ の結晶学的知識から、スポットAは $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  Sr原子、そしてスポットBは011 Ti原子によるものである。これらスポット上に見られるリング状の領域は若干強度が低く、スポットAの方がより顕著であることが分かる。ホログラムは、forward focusingスポットの周りにFresnel フリンジを生じる。フリンジの周期は、発光原子であるTiから散乱原子までの距離に反比例する。スポットの周辺に見えるダークエリアは、ここで述べたフリンジの最初の極小値である。

図2は、フーリエ変換によって再生されたTi原子周辺の(110)面及び(100)面の実空間像である。近接のTi原子及びSr原子が、それぞれ図2(a)及び(b)に表示されているこ

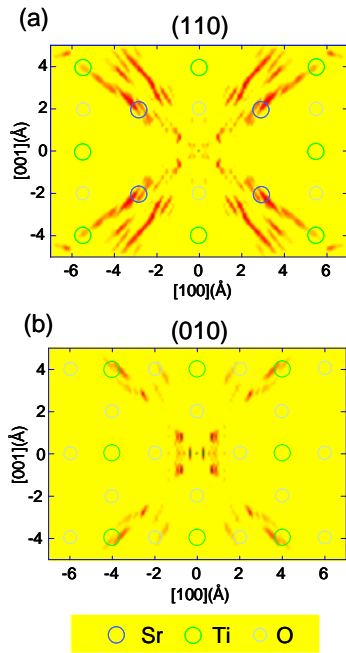


図2 図1のホログラムより再生されたTi周辺の原子像。

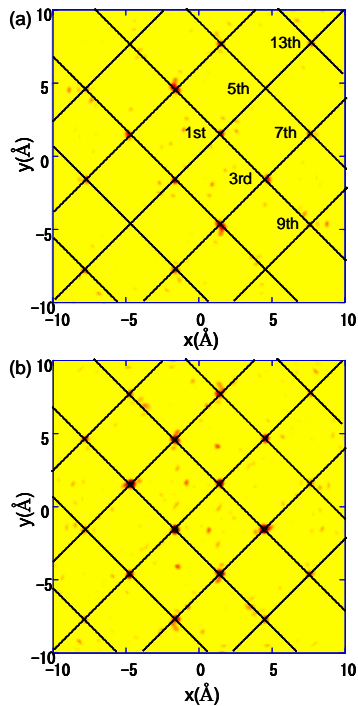


図3 (a)  $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$  及び (b)  $ZnTe$  の  $z=c/4$  の (001) 面の原子像。Te 原子像だけが表示されている。

とが分かる。しかしながら、酸素原子は、低い散乱断面積のために再生させることは出来なかった。さらに、近接原子にも関わらず、 $x, y$  軸上の原子は再生されていない。これは、ホログラムを測定した範囲が  $0^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$  と限られており、 $x, y$  軸上の原子に由来するフリッジパターンが記録されてないこと

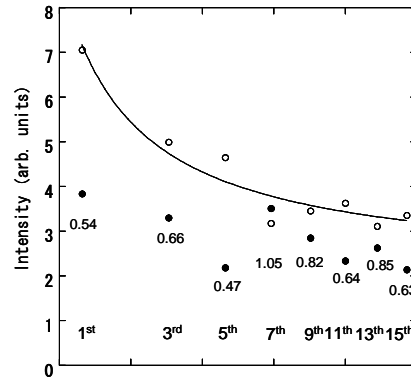


図4  $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$  及び  $ZnTe$  における Te の原子像の強度。○が  $ZnTe$ 、●が  $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$  である。が原因である。

これらを理論的に確認するため、我々は、2027 原子の  $SrTiO_3$  クラスターモデル (18Å) を用い、ホログラムパターンの計算を行った。フェーズシフトなどは、Slater の  $\chi\alpha$  ポテンシャルを用い近似した交換ポテンシャルとマフィンティンポテンシャルを用い計算した。入射電子線のエネルギーや  $\theta, \phi$  の範囲は、実測されたものと同じ条件とした。計算されたホログラムより再生された原子像は、(110) 面、(100) 面とも、アーティファクトの出現の仕方も含め、図2の実測ホログラムによるものと酷似していた。

ここで得られている原子像は、実験、計算とも動径方向に延びている。像がこのようにぼやけていることや、アーティファクトなどは多重エネルギー法や SPEA-MEM のようなフィッティングベースの再生アルゴリズムを用いることにより改善できると考えている。

本研究において、市販の走査型電子顕微鏡を用いることによって、原子分解能ホログラムを測定できることが明らかとなった。

#### (2) $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$ の結果

図3 (a), (b) に  $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$  及び  $ZnTe$  の (001) 断面を表示する。この面は、Te 原子だけが存在し、Zn 中心原子は図の中心より  $a/4$  だけ下に存在する。二つの原子イメージを見比べると、第一近接 (1 化学結合) および第五近接 (3 化学結合) に存在する Te 原子のイメージは、 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$  のものは  $ZnTe$  と比較して非常に弱い。しかしながら、第十三近接 (5 化学結合) になると  $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$  の Te の強度は再び強くなっていく。さらに、それよりも遠い Te 原子についても明瞭な原子イメージを見出すことができる。この結果を明らかにするため、図4に  $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$  及び  $ZnTe$  の Te の原子像の強度をプロットしたものを示す。また、その強度比も数値として記入してある。多少のエラーはあるが、0.8nm までの比較的近くに位置する原子像については、その強度比は 0.5-0.6 位の値である。それに対して、0.8nm よりも遠い原子の強度比は、0.7-0.8 位の比較的大きな値を示す。従って、Te 副格子は、



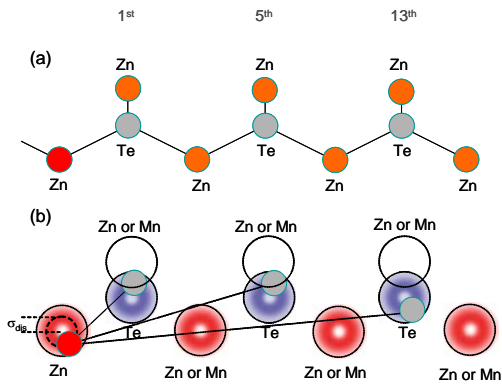


図5 (a)ZnTe の<110>方向に沿った閃亜鉛鉱構造と(b)  $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$  混晶に考慮した「機関車車輪」モデルの模式図。

中心原子から遠いところで、長距離周期性を保っていることが分かる。

X線ホログラフィーの像強度は、原子位置ゆらぎと大きく関係しており、その関係は理論的に計算することができる。図5に、(a)ZnTe 結晶の<110>方向に沿った閃亜鉛鉱構造と、(b)  $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$  混晶に考慮したモデルの模式図を示す。このモデルでは、 $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Te$  混晶中のそれぞれの原子が、平均的な格子位置から平均半径  $d_{dis} \approx 0.14\text{\AA}$  の球状に存在するとした。図5(b)に見られる形からこのモデルを「機関車車輪」モデルと名づけた。

### (3) $Ti_{50}Ni_{44}Fe_6$ の結果

図6(a)および(b)は、それぞれ、P相(225K)及びC相(100K)の、Ni(Fe)だけが存在する  $z=0\text{\AA}$  の(001)原子面の実空間像である。原子像の強度は、全般的には、中心Fe原子から遠くなるほど弱まっているが、その傾向は両者で異なっている。すなわち、100、200 及

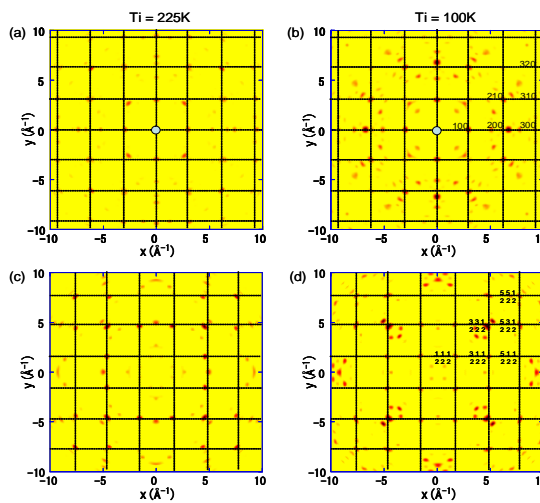


図6 225K 及び 100K における  $Ti_{50}Ni_{44}Fe_6$  の(001)面の原子像。(a)及び(c)は Ni/Fe 面。(b)及び(d)は Ti 面。

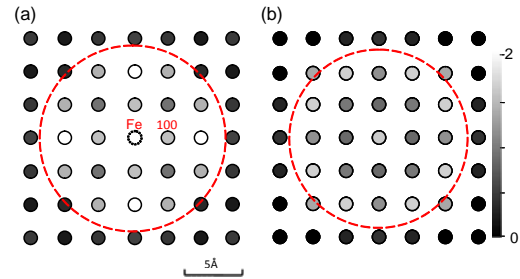


図7 Ni/Fe 原子面である、(a) $z=0.0\text{\AA}$  及び(b)  $z=3.0\text{\AA}$  での(001)断面原子像の C 相と P 相の強度比。

び210のような近い位置にある原子像の強度は、C相の方がP相よりも強いという、一般的な温度変化を示すが、300、310 及び 320 のような遠い位置にあるような原子像の強度は、逆にC相の方がP相よりも弱い。

P相からC相へ変化するとき観測された、それぞれの原子像の強度変化を明瞭に示すため、図6(b)と(a)の強度比を図7(a)に、同じく Ni(Fe)だけが存在する原子面である  $z=3.0\text{\AA}$  での(001)断面の原子像の強度の比を図7(b)に示した。いずれの図からも明らかに、およそ直径  $8\text{\AA}$  の範囲で強度比が相転移により著しく増大していることが分かる。従って、低温のC相では、直径  $8\text{\AA}$  のクラスター的に安定した原子配列が形成されることが分かった。

図6(c)及び(d)はそれぞれ、P相及びC相のTiだけが存在する原子面であり、 $z=1.5\text{\AA}$  での(001)断面の原子像を示す。両図を比較すると、第一近接のTi原子像の強度に大きな違いが見られる。XAFS測定により、動径方向には、相の違いによって第一近接Ti原子の位置揺らぎを示す平均二乗変位にもほとんど違いは見られないことから、P相では角度方向の揺らぎが大きく、C相ではそれが非常に小さくなり、原子位置が安定化するためであると考えられる。実際、簡単なモデルを使って角度方向の原子位置揺らぎを計算すると、C相では  $0.1\text{\AA}$  以下である平均二乗変位の値では、P相では  $0.4\text{\AA}$  に大きく増加することが分かった。このような測定結果は、TiNi 形状記憶合金のマルテンサイト相変態を理解する上で貴重な情報を与えている。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① S. Hosokawa, N. Happo, and K. Hayashi **Reconciling the Pauling bond length picture and Vegard's law in a mixed crystal: An x-ray fluorescence holographic study** *Phys. rev. B* 査読有 80 (2009) 134123.
- ② W. Hu, K. Hayashi, T. Yamamoto, N. Happo, et al.

Phase transition in  $Ti_{50}Ni_{44}Fe_6$  studied by x-ray fluorescence holography *Phys. rev. B* 査読有80 (2009) 060202(R).

- ③ W. Hu, K. Hayashi, N. Happo, et al. **Structural analysis of  $Ti_{50}Ni_{44}Fe_6$  single crystal by X-ray fluorescence holography** *J. Cryst. Growth* 査読有311(2009) 982-985.
- ④ K. Hayashi, T. Hayashi, T. Shishido, E. Matsubara, et al. **Application of x-ray excited optical luminescence to x-ray standing wave method and atomic resolution holography** *Phys. rev. B* 査読有76 (2007) 014119.
- ⑤ S. Hosokawa, T. Ozaki, K. Hayashi, N. Happo, et al. **Existence of tetrahedral site symmetry about Ge atoms in a single-crystal film of  $Ge_2Sb_2Te_5$  found by x-ray fluorescence holography**, *Appl. Phys. Lett.* 査読有90 (2007) 1361913.
- ⑥ K. Hayashi, T. Matsushita and E. Matsubara, **Holographic Analysis of Incident Electron Beam Angular Distribution of Characteristic X-Rays: Internal Detector Electron Holography**, *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有75 (2006) 053601.

他 9 件

[学会発表] (計 4 件)

- ① 林 好一, **Introductory Talk** 日本物理学会 第65回年次大会 (岡山)2010年3月21日.
- ② K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa and T. Matsushita **Recent advances in X-ray fluorescence holography** 第11th international conference on electronic spectroscopy & structure (奈良)2009年10月7日.
- ③ 林 好一, 竹中久貴 他 **射入射条件におけるX線定在波法を用いたモデルフリー構造解析** 第18回MRS学術シンポジウム (東京)2007年12月9日.

他 1 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 非走査型波長分散型 X 線分析装置及びそれを用いた測定方法

発明者: 林 好一, 中嶋一雄

権利者: 東北大学

種類: 特願

番号: 2007-015569

出願年月日: 平成19年1月25日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

東北大金材料研究所

<http://www.xraylab.imr.tohoku.ac.jp/member/hayashi/index.html>

原子分解能 X 線励起研究会

<https://sites.google.com/site/atomicholography/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 好一 (Hayashi Koichi)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 20283632

(2) 研究分担者

宇佐美 徳隆 (Usami Noritaka)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 20262107