

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 17日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22651037

研究課題名（和文）電子線多波屈折を利用した単一超微粒子の結晶内ポテンシャル解析法の研究

研究課題名（英文）Analysis of crystal potential of a single small particle using multiwave-refraction effects of high energy electron

研究代表者

石政 勉 (ISHIMASA TSUTOMU)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10135270

研究成果の概要（和文）：電子線多波屈折を利用して単一超微粒子の結晶構造を解析する方法について実験的・理論的検討を行なった。ここでは、 $\{211\}$ 面に対称的に囲まれたA15型Cr微粒子について(1)微粒子作製装置の作製(2)電子線を使った単一超微粒子の多波屈折実験(3)プリズム型結晶における多波動力学理論の定式化(4)多波屈折シミュレーションプログラムの試作(5)実験とシミュレーションの比較検討を行なった。

研究成果の概要（英文）：Applicability of multiwave-refraction effects of electrons to structure analysis of a small particle was studied from experimental and theoretical view points. A15-type Cr small particles symmetrically surrounded by  $\{211\}$  planes were treated as an example. (1) construction of gas-evaporation apparatus, (2) experiment of multiwave-refraction pattern using electron diffraction, (3) formulation of multiwave dynamical theory of electron diffraction for a prism-shaped crystallite, (4) programming of multi-refraction effect simulation, and (5) comparison between the experiment and the simulation were carried out.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	0	2,600,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	180,000	3,380,000

研究分野：

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：多波屈折、電子線回折、動力学理論、超微粒子、プリズム型結晶、A15型

## 1. 研究開始当初の背景

直径1000Å以下のいわゆる超微粒子は、光特性、磁気特性、機械的特性、熱特性などに優れ、幅広い分野での応用が期待されている。これら超微粒子の結晶構造解析は従来、粉末X線回折法によって行なわれてきた。しかし、この方法では多数の微粒子の平均構造に関

する情報が得られるだけである。また、個々の微粒子を電子顕微鏡で観察しても、ブラベー格子と回折対称性が判別できるだけで結晶構造解析はできない。従って、合金微粒子のように、組成が個々の微粒子で微妙に異なる場合には、有効な構造解析手法は存在しない。要するところ、現在の構造解析手法では、単一超微粒子の結晶構造を解析することは

できない。

## 2. 研究の目的

本研究課題は、対称的な晶癖面で囲まれた形状をもつ超微粒子を対象とする。このような微粒子の晶帯軸から電子線を入射すると上下の晶癖面がプリズムとなって屈折現象が観察される。特に入射波と回折波  $g$  の 2 波が励起される場合には、複屈折と呼ばれる現象が生じる。1948 年 L. Sturkey が結晶ポテンシャルのフーリエ係数  $V_g$  の情報が複屈折に含まれている事を指摘して以来、複屈折は 1970 年代まで盛んに研究された。しかし、多波屈折を利用したより効率的で精度の期待できる研究は行なわれなかった。

本研究の最終目標は、一枚の回折図形に含まれる多波屈折を解析して、単一超微粒子の精密構造解析、すなわち投影ポテンシャルを得る事である。本研究課題では、その第一段階として、多波屈折理論の検討、シミュレーションプログラムの作成、実験結果との比較検討を行なって、多波屈折による構造解析の可能性、課題となる問題点を明らかにすることを目標とした。

## 3. 研究の方法

以下に詳細に述べるように、本研究計画においては、(1) 微粒子作製装置の作製 (2) 微粒子の形状調査 (3) 電子線回折法による複屈折の観察と計測などの実験的方法と (4) プリズム型結晶における電子線回折動力学理論による多波屈折計算の定式化 (5) 多波屈折シミュレーションプログラムの作成 (6) 実験結果と計算結果の比較検討による現状の認識と今後の課題整理を行った。

## 4. 研究成果

研究対象として空気中でも比較的安定な表面を持つ A15 型 Cr 微粒子を選び、以下の実験研究と検討を行なった。

### (1) 超微粒子作製装置の作製

今回使ったガス中蒸発法においては、試料作製室を真空中に排気した後 Ar や Xe などの不活性ガスを導入して、その雰囲気内で金属を蒸発して超微粒子を作製する。従って、試料作製チャンバーの真空保持能力が問題となる。本予算の範囲内で、できる限り超高真空仕様とした試料作製室を作製し、既存のターボポンプと組み合わせて微粒子作製装置を作製した。その装置を用いて、30Torr の Ar 中で純度 99.999% の Cr を蒸発して、微粒子試料

を作製した。微粒子は、不定形カーボンで補強した polyvinyl formaldehyde フィルム上に捕集した。Fig. 1 に本装置で作製した Cr 微粒子の電子顕微鏡像を示す。粉末 X 線回折から格子定数  $a=4.6004(4) \text{ \AA}$  の A15 型構造(空間群  $Pm\bar{3}n$ , No. 223)であることを確認した。K. Kimoto と I. Nishida (J. Phys. Soc. Jpn. 22(1967)744) によって報告されたように、これらの微粒子は 24 枚の  $\{211\}$  面で囲まれた対称的な形状を持っていた。[100] 入射においては、入射電子線と平行な境界面を持たないので、truncation rod の影響が回折図形に生じにくく、多波屈折の実験に適した試料である事を確認した。

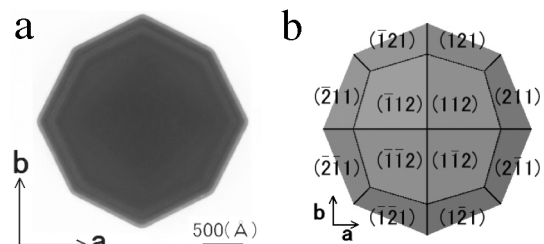


Fig. 1. A15 型 Cr 微粒子の (a) 明視野像と (b) 模式図。[001] 入射。直径 2600 Å。

### (2) 単一超微粒子の多波屈折観察

電子線を [001] 方向から入射して、直径 1500–3500 Å の微粒子の多波屈折を観察し、電顕フィルムに記録した。直径 1500 Å 以下の微粒子の場合には、露光時間 (90 秒) 内の結晶方位安定性が悪く、対称入射の回折像が得られなかったが、直径 2200、2600、3500 Å の微粒子から解析に適したな回折像を得た。

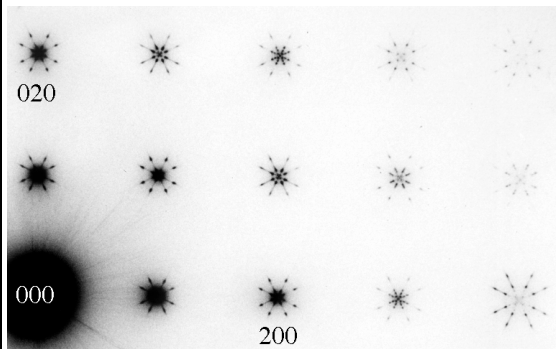


Fig. 2. 多波屈折による分裂を伴う [001] 入射の電子線回折図形 (第 1 象限部分の拡大。) Fig. 1 の微粒子に 200KeV の電子を入射して観察された。

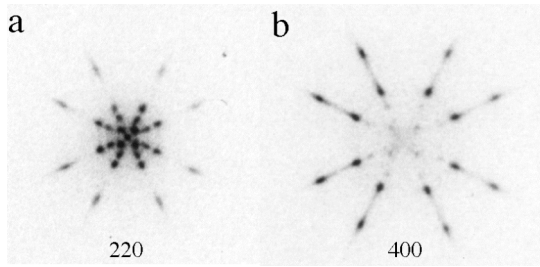


Fig. 3. (a) 220 反射、(b) 400 反射の拡大。

実験結果の一例を Fig. 2 に、220 と 400 逆格子点周りの拡大像を Fig. 3 に示す。各逆格子点の周りには多数のサテライト反射が観察された。これらのサテライト反射が多波屈折波である。例えば 210 方向の分裂は、(-2-11) 面から入射し、(-2-1-1) 面から出射した電子の屈折の様子を表している。従って、逆空間の 210 方向など 8 方向に生じた屈折点群は、Fig. 1 における周囲に位置する 8 個のプリズム結晶にそれぞれ対応する。また、(112) 面などを入射面とする屈折点も、110 方向など 4 方向に観察された。100、300 反射など  $V_g$  が 0 のいわゆる消滅反射も多重回折により生じている。Fig. 3 に明瞭に見られるように、各逆格子点の周りの屈折点の位置と強度は異なっており、平行平板結晶の回折図形よりも豊富な構造情報が一枚の回折図形の中に含まれていることが分かる。

### (3) プリズム型結晶における電子線回折多波動力学理論の定式化

Fig. 2 で観察されたような多波励起の条件での屈折現象は、電子回折動力学理論に基づいて理解される。現在、動力学計算シミュレーションのソフトが頒布・市販されているので実行は容易と思いがちであるが、それらは全て平行平板結晶を仮定したものであり、屈折現象には適用できない。Fig. 4a に示したように平行平板結晶では、周期ポテンシャルによって分裂した各ブロッホ波は、下側境界面で、透過波と各回折波にまとまる。各ブロッホ波の干渉によって等厚干渉縞は生じるが、屈折は生じない。一方 Fig. 4b のようなプリズム型結晶においては、結晶内で分裂したブロッホ波は、分裂したまま下側境界面を抜け、多波屈折を生じる。その為、原理的には結晶内の分散関係を直接観察できる。言い換えれば、一枚の回折図形から投影ポテンシャルの Fourier 係数  $V_g$  を定量的に求めることが原理的には可能である。

本研究では、入射および出射界面が電子の波長より十分広いと仮定して、平面波に対する Snell 則を境界条件として使って真空・結晶中の波動関数を接続した。(入力パラメータは Fig. 5、詳細は Fig. 6 参照)

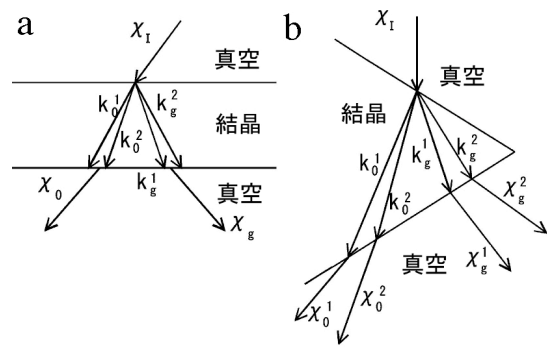


Fig. 4. 真空および結晶中における波数ベクトルの模式図。矢印は波数の方向を表す。a: 平行平板結晶, b: プリズム型結晶。

すなわち、真空中と結晶中の波数の境界面接線成分が保存すると仮定した。結晶内の動力学計算は弾性散乱を仮定して M. Kogiso and Y. Kainuma (J. Phys. Soc. Jpn. 25(1968)498) による取り扱いを応用して、ベータ法動力学計算 (Matrix 法) を定式化した (Fig. 7)。

入力パラメーター	
・加速電圧 $E$	・入射方位 $\mathbf{u}_i$
・格子定数 $a$	・入射面の法線ベクトル $\mathbf{n}_i$
・励起する逆格子の指数 $hkl$	・出射面の法線ベクトル $\mathbf{n}_o$
・電位の Fourier 係数の組 $V_0, V_g, \dots$	・入射面の照射面積比 $S_i$
	・出射面の照射面積比 $S_o$

Fig. 5. 多波屈折シミュレーションの入力。

**境界条件: Snell 則と接続条件**

● 入射面にて

1. 波数ベクトルの接線成分の保存

$$\chi_i \cdot \mathbf{t}_i = \mathbf{k}_0^{(i)} \cdot \mathbf{t}_i$$

$$\mathbf{k}_g^{(i)} = (\chi_i \cdot \mathbf{t}_i) \mathbf{t}_i + \left\{ \sqrt{K^2 - |\chi_i \cdot \mathbf{t}_i|^2} + \Delta k^{(i)} \right\} \mathbf{n}_i + \mathbf{g}$$

$$\left[ \begin{array}{l} |\chi_i| = \frac{\sqrt{2mE}}{h} \\ K = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{h} \end{array} \right]$$

2. 振幅の関係式

$$\left. \begin{array}{l} \text{入射前} \\ \psi_i(\mathbf{r}) = S_i \exp[2\pi i \chi_i \cdot \mathbf{r}] \\ \text{結晶中} \\ \psi_o(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi^{(i)} \left\{ \sum_h C_h^{(i)} \exp[2\pi i \mathbf{k}_h^{(i)} \cdot \mathbf{r}] \right\} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \left( \begin{array}{cccc} C_{-g}^{(1)} & \dots & C_g^{(1)} & \dots & C_{-g}^{(N)} & \dots & C_g^{(N)} \end{array} \right) \begin{array}{l} \psi^{(1)} \\ \vdots \\ \psi^{(N)} \end{array} = \begin{array}{l} \left( \begin{array}{l} S_i \\ \vdots \\ S_i \end{array} \right) \end{array}$$

● 出射面にて

1. 波数ベクトルの接線成分の保存

$$\mathbf{k}_g^{(i)} \cdot \mathbf{t}_o = \chi_g^{(i)} \cdot \mathbf{t}_o$$

$$\chi_g^{(i)} = (\mathbf{k}_g^{(i)} \cdot \mathbf{t}_o) \mathbf{t}_o + \sqrt{\chi^2 - |\mathbf{k}_g^{(i)} \cdot \mathbf{t}_o|^2} \mathbf{n}_o$$

2. 強度

$$I_g^{(i)} = |S_o \psi^{(i)} C_g^{(i)}|^2$$

Fig. 6. Snell 則による入射面と出射面における接続条件。 $\mathbf{t}_i$  と  $\mathbf{t}_o$  はそれぞれ、入射面と出射面の接線ベクトル。

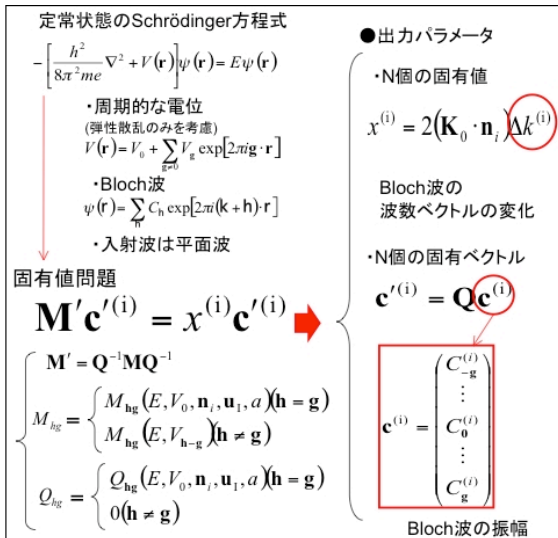


Fig. 7 Matrix法の詳細と出力パラメーター

(4) 多波屈折シミュレーションプログラム

Fig. 7に示した流れで多波屈折シミュレーションプログラムを作成した。このプログラムでは、Fig. 5にまとめたように、加速電圧(200kV)、結晶格子(立方晶  $a=4.6004\text{\AA}$ )、電子線の入射方位、微粒子形状を反映した入射面と出射面の情報と結晶ポテンシャル  $V_{\mathbf{g}}$  のセットなどを入力すると出力として固有値問題の解として、結晶内での各ブロッホ波の波数ベクトル変化量  $\Delta k^{(i)}$  とそれぞれの振幅が得られる(Fig. 7の出力パラメーター参照)。化学結合を無視して結晶を孤立原子(自由原子)の集合体として結晶構造因子を計算し、そこから導いた結晶ポテンシャル  $V_{\mathbf{g}}$  を使った場合の多波屈折シミュレーションの結果をFigs. 8と9に示した。これらのシミュレーションにおいては、上述のように弾性散乱のみを仮定し、Debye-Waller因子も考慮されていない。

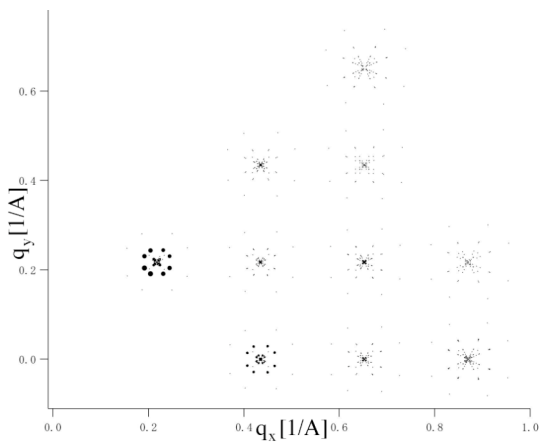


Fig. 8. 多波屈折のシミュレーション結果の例。丸の大きさが屈折点の強度を示す。

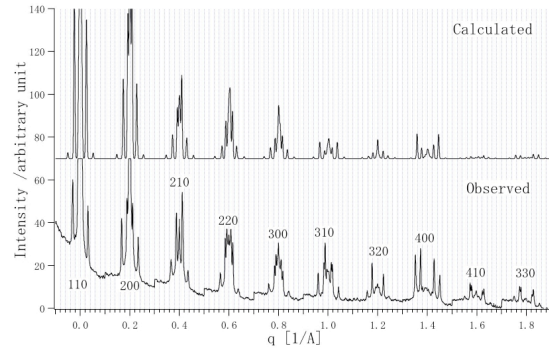


Fig. 9. 各逆格子点の210方向の強度分布を「一筆書き」したもの。上：計算結果、下：実験結果。

計算は、指数が  $h^2+k^2 \leq 58$  の条件を満たす185波の  $hk0$  反射を使った185波近似である。

(5) 実験とシミュレーションの比較検討

Fig. 8に見られるように、シミュレーションの結果では、8つの210方向への分裂や4つの1110方向への小さな分裂が再現されている。また、Fig. 9において強い屈折点の位置(分裂の大きさ)を比較すると、それらに半定量的な一致が認められた。さらに、110、200、220、300反射においては、逆格子点位置に強いピークが生じるにもかかわらず、400、410、330などでは逆格子点位置にピークが無いという実験結果もシミュレーションで再現されている。「結晶を孤立原子の集合体とみなした。」「弾性散乱のみを仮定し、Debye-Waller因子を取り入れていない」などの仮定にもかかわらず、大筋としては実験結果を説明できるシミュレーション結果が得られた。しかし、詳細に両者を比較すると、以下の相違点が明らかとなった。

- ① 実験において低角の110と200反射においてフィルム強度が飽和しているが、その事を考慮しても両者の強度分布はかなり異なっている。
- ② 実験結果では、各逆格子点位置にバックグラウンドの盛り上がりが見られる。
- ③ 屈折点の位置(分裂)が両者で微妙に異なる。

これらの相違点、特に①と③は、多波屈折を利用した精密構造解析の可能性を示している。それを実現するためには、非弾性散乱を考慮した動力学計算、実験強度とシミュレーション強度のフィッティングによる結晶ポテンシャルの最適化などの課題を解決することが必要である。

(6) 結論と今後の課題

以上述べてきたように、「挑戦的萌芽研究」の成果として、「多波屈折を利用した単一超微粒子の構造解析が実験的に極めて有望」で

あることを明らかとした。今後研究をさらに進めることによって、「一枚の回折図形から結晶投影ポテンシャルを求める」ことが可能になると考えられる。そのために必要な研究環境について以下に整理する。

- ① 非弾性散乱を考慮して結晶ポテンシャルを  $V_g$  を複素数化したシミレーションができるようにプログラムを改良する必要がある。
- ② 多波動力学計算は、本質的に大規模行列の固有値問題である。従って、実験と計算結果のフィッティングを行うためには、計算速度の高速化が必要不可欠であり、より高速な並列計算などの利用が必要となる。
- ③ 弾性散乱だけを抽出することができれば、屈折波のバックグラウンドを低減し、より解析を行ないやすくなる。これは、エネルギーフィルターを用いた電子線回折実験により実現できると考えられる。

## 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 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

近江卓史、石政 勉、電子線回折における屈折の研究：A15 型 Cr 微粒子の場合、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 25 日、大阪府立大学 (堺市)

近江卓史、石政 勉、多波動力学理論を用いた電子線の屈折の研究：A15 型 Cr 微粒子の場合、平成 21 年度日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会、2010 年 12 月 12 日、酪農学園大学 (江別市)

近江卓史、石政 勉、多波動力学理論を用いた電子線の屈折の研究：A15 型 Cr 微粒子の場合、第 15 回準結晶研究会、2010 年 12 月 14 日、ラフォーレ蔵王リゾート&スパ (蔵王町)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石政 勉 (ISHIMASA TSUTOMU)  
北海道大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号： 10135270