

論文内容要旨

第1章 序論

収束電子回折 (CBED) 法とは、一様な厚さで湾曲のない非常に小さな結晶領域 (数 nm ϕ) に開き角 10^{-3} rad 以上の円錐状の電子線を収束させて照射し、回折図形を得る方法である。収束電子回折法による結晶構造解析法は、X 線回折・中性子回折にない利点を持つ。一つは動力学的回折効果 (多重散乱の効果) であり、これを利用して結晶の中心対象の有無を直接検出することができる。もう一つは試料の拡大した像を見てナノメートル程度の領域を同定して回折図形を撮り、ナノメートル領域の結晶構造解析を行うことができることである。CBED 法は、結晶点群・空間群の決定をはじめとする種々の応用がなされているが、特に相転移にともなう結晶の対称性の変化の検出など、構造相転移の研究において大きな威力を発揮してきた。しかし、これらは主に定性的な解析手法に限られていた。次の段階は、実験的に得られた回折強度を計算値と比較することにより原子位置、温度因子を決定するという定量的解析、すなわち結晶構造解析法を確立することである。

(1)結晶内で非弾性散乱を受けた電子が形成するバックグラウンドが回折図形に重なること、(2)電子線検出系として従来使われてきた電子顕微鏡フィルムは、ダイナミックレンジが狭く、入力強度と出力強度の直線性が悪いこと、(3)電子回折強度を定量的に議論するためには、多重散乱の効果を取り扱う動力学回折理論による計算が必要であり、運動学理論による計算にくらべて格段に大きい計算量が必要であること、などの困難により、現在まで動力学理論に基づいて結晶構造解析がなされた例はなかった。

これらの問題点を克服し、動力学理論に基づいた、収束電子回折法による結晶構造解析法を確立することが本研究の目的である。

第2章 非弾性散乱によるバックグラウンド

非弾性散乱を受けた電子が収束電子回折図形に及ぼす影響について調べるため、エネルギーフィルターシステムを用いて実験を行なった。その結果、従来、プラズマロスを受けた電子は電顕像のコントラストに悪影響を及ぼさないと考えられてきたが、収束電子回折図形のボケは、主にこのプラズマロスを受けた電子に起因するものであることを見出した。実験的に得た回折強度と動力学理論による弾性散乱強度の比較のためには、プラズマロスを受けた電子によるバックグラウンドを除去することが非常に重要であることが判明した。

しかし、今回使用したエネルギーフィルターシステムは検出効率が悪く、弱い回折強度をフィルタリングすると S/N 比が非常に悪化してしまう。そのため、以下の解析では試料が十分薄くプラズマロスによる非弾性散乱が無視できる条件で収束電子回折図形を得た。検出効率のよい 2 次元のエネルギーフィルターの開発は今後の課題である。

第3章 回折強度の測定

回折強度の測定の精度を向上させるため、新しい電子線記録媒体であるイメージングプレートを検出系として採用した。イメージングプレートは、従来の電子顕微鏡フィルムに比べて、電子線照射量と出力信号強度の直線性がよく、ダイナミックレンジが広いという特性を持っている。また、イメージングプレートを用いて撮った収束電子回折図形から、電子顕微鏡の結像系レンズの収差により導入される歪を補正して強度ラインプロファイルを取り出すためのプログラムを独自に開発した。

第4章 回折強度の計算

動力学理論による回折強度計算は、最近のコンピューターの演算速度の向上により容易になりつつある。動力学理論(Betheのマトリックス法)に基づく回折強度計算プログラムを独自に開発した。また、計算時間短縮のため Ichikawa と Hayakawa によって反射電子回折に対して提案された、一般化した Bethe 近似を透過電子回折に応用し、近似による誤差数%以内で計算時間を数分の一に短縮することに成功した。また、非弾性散乱による吸収の効果として、Birdらの計算による温度散漫散乱による虚ポテンシャルを回折強度計算に取り入れた。計算にはエンジニアリングワークステーションを用いた。

第5章 実験データの解析法

実験および解析の流れは次のとおりである。

- 1) 透過型電子顕微鏡でイメージングプレートを用いて収束電子回折図形を撮る。
- 2) レーザービームによる読取装置でイメージングプレートからデジタル画像として回折図形を読みだし、ワークステーションに転送する。
- 3) 原子変位に敏感な高次ラウエ帯反射の動径方向ラインプロファイルを回折図形から取り出す。これを実験データとして用いる。
- 4) 結晶構造モデルを仮定し、動力学理論により回折強度計算を行ない、非線形最小二乗法によりフィッティングを行なって構造パラメーターを決定する。

第6章 チタン酸ストロンチウム低温相の結晶構造解析

チタン酸ストロンチウム SrTiO_3 は、高温相は空間群 $\text{Pm}3\text{m}$ の立方晶ペロブスカイト型構造である。この物質は105Kにおいて高温相から空間群 $\text{I}4/\text{mcm}$ の低温相へと構造相転移を起こす。この相転移は高温相の R_{25} フォノンモードのソフト化による典型的な二次相転移であることが知られている。低温相への相転移にともなう原子変位は Ti 原子を取り囲む酸素八面体の回転であり、低温相の構造はこの回転角 ϕ と酸素の等方的温度因子 B の2つのパラメーターで決まるという簡単な場合である。このため、今回開発した構造解析法を適用する第一段階として適当である。われわれは電界放出型電子銃を装着した透過電子顕微鏡および液体窒素冷却

ホルダーを用いて実験を行い、87Kにおけるこの物質の収束電子回折図形を得た。回折図形中から酸素八面体の回転に敏感な反射を8個選択して解析を行った。すなわち、これらの反射の強度ラインプロファイルを再現するように非線形最小二乗法により酸素八面体の回転角と温度因子を求め、 $\phi = 1.12 \pm 0.04^\circ$ 、 $B = 0.35 \pm 0.06 \text{ \AA}^2$ を得た。この結果は Müller らの電子スピン共鳴の実験から得た値 ($\phi = 1.1^\circ$) とよい一致を示した。

第7章 六方晶チタン酸バリウム中間相の結晶構造解析

六方晶チタン酸バリウム BaTiO_3 は、222Kにおいて空間群 $P6_3/mmc$ の高温相から、空間群 $C222_1$ の中間相 (222K~77K) へと構造相転移する。この相転移は、高温相の Γ 点の E_{2u} フォノンモードのソフト化による二次相転移であることがラマン散乱の実験により示されている。高温相の構造は Evans と Burbank により報告されており、中間相の構造はこの高温相の原子位置に E_{2u} モードに対応する7つの原子変位パターンの一次結合を加えたものとして記述できる。しかし、相転移にともない双晶が導入されるなどの困難により、中間相の構造解析は現在までなされていない。収束電子回折法によれば、試料の双晶領域を避け、単結晶領域を容易に選択して回折図形を撮ることができる。透過電子顕微鏡及び液体窒素冷却ホルダーを使用した実験を行って、103Kにおけるこの物質からの収束電子回折図形を得た。この回折図形より15個の反射を選択して解析を行い、原子位置及び温度因子を決定した。

第8章 結論及び今後の課題

以上2つの物質の解析を通じて、収束電子回折法による、動力学理論に基づく結晶構造解析が十分実行可能であることを示すことができた。この方法によりナノメートル領域の結晶構造解析が初めて可能となった。今後の課題として以下のようなことが挙げられる。

- 1) 計算・解析手法の向上：
非線形最小自乗法における Jacobian 行列計算の高速化
(摂動法の導入)。
- 2) 実験技術の向上：
(例えばオメガ型フィルターのような)
2次元エネルギーフィルターの開発。
- 3) 種々の物質の結晶構造解析：
酸化物超伝導体の酸素欠損の局所構造の解析
準結晶の構造解析 など。

論文審査の結果の要旨

津田健治提出の論文は、収束電子回折図形の強度を、電子回折の動力学理論による強度計算と定量的に比較することによって結晶の単位胞中の原子位置、温度因子を決定するという新しい結晶構造解析法を確立したものである。

収束電子回折法による結晶構造解析法は、X線回折・中性子回折にない利点を持つ。一つは動力学的回折効果（多重反射の効果）を利用して、結晶の中心対称の有無を直接検出することができることである。もう一つは、試料の拡大した像を見てナノメートル程度の領域を同定して回折図形を撮り、ナノメートル領域の結晶構造解析を行うことができることである。収束電子回折法は、これらの特徴を生かして結晶点群・空間群の決定をはじめ格子欠陥の同定など種々の問題へ応用されてきた。しかし、それらはいずれも定性的な解析手法にとどまっており、次の段階として定量的な研究、すなわち原子位置、温度因子の決定を行う結晶構造解析法の確立が強く望まれていた。

著者は、まず実験データの精度を高めるため、従来のフィルムに代わる新しい電子線記録媒体であるイメージングプレートを用いて収束電子回折図形を撮り、原子変位に敏感な高次ラウエ帯反射の動径方向ラインプロファイルを取り出してデータとすることに成功した。非弾性散乱が回折図形におよぼす影響をエネルギーフィルターシステムを用いて調べ、従来、悪影響をおよぼさないと信じられていたプラズマロスによる非弾性散乱電子が収束電子回折図形のぼけの主な原因であることを明らかにし、試料が十分薄くプラズマロスによる非弾性散乱が無視できる条件下で収束電子回折図形を得ることの重要性を初めて指摘した。次に、実験的に得た収束電子回折図形の強度を計算と比較して解析するためのプログラムを開発した。強度計算はBetheの動力学回折理論に基づいて行い、Ichikawaらによる一般化したBethe近似を初めて透過電子回折に導入し、計算時間の短縮をはかった。さらに非線形最小二乗法(SALS)を導入し、実験で得た強度と計算値との効率的なフィッティングおよび誤差論に基づく誤差評価を可能にした。

この方法を用いて、典型的な二次相転移物質である SrTiO_3 の低温相の結晶構造解析を行い、酸素八面体の回転角として $\theta=1.12^\circ$ を得た。この値はMüllerらにより電子スピン共鳴の実験から得られた値とよく一致しており、著者の開発した構造解析法の正しさが立証された。次に、この方法の応用例として、構造が未知な六方晶 BaTiO_3 の中間相の結晶構造解析を行い、原子位置および温度因子を決定した。

以上の結果は、収束電子回折法を用いて動力学理論に基づいた結晶構造解析が実行可能であることを示し、ナノメートル領域の結晶構造解析法をはじめて開発したもので、物性物理学の基礎である結晶構造の解明にきわめて重要な貢献をした価値の高いものである。すなわち、著者が自立して研究活動を行うに足る高度の研究能力と学識を有していることを示している。よって、津田健治提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。