

電子線チャンネルリング X 線分光法による熱電変換材料の結晶構造解析

森村隆夫*・羽坂雅之**

Electron Channeling Enhanced X-ray Microanalysis for Atomic Configuration in Thermoelectric Materials

by

Takao MORIMURA*, Masayuki HASAKA**

The site occupation state of Mn atoms in a thermoelectric semiconductor $\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Si}_2$ of the $\beta\text{-FeSi}_2$ structure was analyzed by measuring and calculating characteristic X-ray intensities at various electron incidence directions in a transmission electron microscope. The calculation was based on dynamical electron diffraction and inelastic scattering theories, and the calculated intensities were compared with the measured intensities. The intensities depended on the occupation site of Mn atoms and sample thickness. As a result, the distribution fractions of Mn atoms on Fe I, Fe II and Si sites were shown to be 0.434, 0.574 and -0.008, respectively.

Key words : TEM-EDX, ALCHEMI, Dynamical electron diffraction, Inelastic scattering, Characteristic X-ray

1. はじめに

工学部に設置してある超高分解能電子顕微鏡システムの透過型電子顕微鏡 JEM2010-HT (機器分析センター) には、エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) 装置 (Oxford 製 Link ISIS) が装備されており、ナノオーダーの極微小領域における組成分析がかなりの精度で可能である。EDX 測定と電子線回折効果とを組み合わせると、組成分析だけでなく結晶の構造解析のための有力な手段となることが従来から提案されてきた。この手法は電子線チャンネルリング X 線分光法と呼ばれる。特定の反射に Bragg 条件を合わせた条件で電子線を試料に照射すると、チャンネルリング効果により入射電子は特定の原子列に集中する。その時発生した特性 X 線を測定すると特定の元素に対してその強度は増すことになる。特性 X 線強度の電子線入射方位依存性を測定することにより、原子配列や原子座標に関する情報

を得ることができる。この手法は初期に ALCHEMI (Atom Location by Channelling Enhanced Microanalysis)¹⁾ と呼ばれ、広く使用されてきたが、特性 X 線発生時の非局在化効果のため系統的誤差を含むという問題を指摘され、今まで様々な改良がなされてきた。近年、電子線非弾性散乱の理論が発達し、特性 X 線強度の第一原理的計算が可能となってきた。特性 X 線強度の入射電子方位依存性の測定値と第一原理的計算値を比較するという方法によって、この手法はさらに正確なものとなり、また広範囲に応用されることとなった²⁾⁴⁾。本論文では、電子線チャンネルリング X 線分光法の原理について簡単に説明し、熱電変換材料ベータ鉄シリサイドの構造解析への適用例を紹介する。

2. 特性 X 線強度の計算方法

平成 17 年 6 月 24 日受理

* 生産科学研究科 (Graduate School of Science and Technology)

** 材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

2-1. Bethe の理論による波動関数の計算

Bethe の理論では、結晶の周期的な静電ポテンシャル中で成立する入射電子の波動関数を、Schrödinger 方程式を解くことによって求める。そしてこれを結晶外の入射波や回折波と境界条件によってつなぐ。この際、Schrödinger 方程式を平面波で展開すると行列表示が可能となり、固有値、固有ベクトルを求めることによって波動関数を決定できる。

電圧 E で加速された電子が結晶の静電ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ 中に入射した時、その運動は Schrödinger の波動方程式

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \frac{8\pi^2 me}{h^2} [E + V(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (1)$$

によって決められる。 m を電子質量、 $-e$ を電子電荷、 h を Planck 定数とする。 $\psi(\mathbf{r})$ は波動関数である。 $V(\mathbf{r})$ は結晶格子の周期性をもつ関数であるので、逆格子ベクトル \mathbf{g} を用いて Fourier 級数に展開できる。

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \equiv \frac{h^2}{2me} \sum_{\mathbf{g}} U_{\mathbf{g}} \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (2)$$

一方、Bloch の定理により、周期的なポテンシャル中で電子波が伝播するとき、その波動関数も周期性をもち次式のように表される。

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} \psi_{\mathbf{h}} \exp\{2\pi i \mathbf{k}_{\mathbf{h}} \cdot \mathbf{r}\} \quad (3)$$

$$(\mathbf{k}_{\mathbf{h}} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{h})$$

$\psi_{\mathbf{h}}$ は波数ベクトル $\mathbf{k}_{\mathbf{h}}$ をもつ平面波の振幅であり、この式は結晶内の波が平面波の重ね合わせであることを示している。この波動関数で表される電子波を Bloch 波とよぶ。

(2)、(3)式を(1)式に代入すると

$$\{\kappa^2 - |\mathbf{k}_{\mathbf{h}}|^2\} \psi_{\mathbf{h}} + \sum_{\mathbf{g} \neq \mathbf{h}} U_{\mathbf{h}-\mathbf{g}} \psi_{\mathbf{g}} = 0 \quad (4)$$

を得る。ただし、

$$\kappa = \sqrt{K^2 + U_0} = \frac{\sqrt{2me(E + V_0)}}{h}$$

であり、真空中で波数 K をもつ電子が平均ポテンシャル V_0 をもつ結晶の中に入ったときの波数を表す。

実際には固有状態として複数の Bloch 波が得られるので、波動関数は次式のように Bloch 波 $\psi^{(i)}(\mathbf{r})$ の和で表される。

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \alpha_i \psi^{(i)}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

ここで係数 α_i は i 番目の Bloch 波の励起振幅とよばれる。試料表面に入射する電子線と結晶内に生ずる電子波との境界条件を考えると、Bloch 波を

$$\psi^{(i)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} \psi_{\mathbf{h}}^{(i)} \exp\{2\pi i (\mathbf{k}_{\mathbf{h}} + \lambda^{(i)} \mathbf{n}) \cdot \mathbf{r}\} \quad (6)$$

と書くことができる。ここで \mathbf{n} は試料表面に垂直な単位ベクトルである。 $\lambda^{(i)}$ が i 番目の Bloch 波のエネルギーを決める因子となる。逆空間中で、Ewald 球と \mathbf{h} 逆格子点と距離である励起誤差 $\zeta_{\mathbf{h}}$ を用いると、(4)式左辺の第 1 項は

$$\kappa^2 - |\mathbf{k}_{\mathbf{h}}|^2 = 2\kappa(\zeta_{\mathbf{h}} - \lambda)$$

と近似される。この式を用いると(4)式は次のような固有値方程式に展開できる。

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 2\kappa\zeta_0 & \dots & U_{-h} & \dots & U_{-g} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & U_h & \dots & 2\kappa\zeta_h & \dots & U_{h-g} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & U_g & \dots & U_{g-h} & \dots & 2\kappa\zeta_g & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vdots \\ \psi_0 \\ \vdots \\ \psi_h \\ \vdots \\ \psi_g \\ \vdots \end{bmatrix} = 2\kappa\lambda \begin{bmatrix} \vdots \\ \psi_0 \\ \vdots \\ \psi_h \\ \vdots \\ \psi_g \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (7)$$

左辺の行列における非対角要素は結晶ポテンシャルのフーリエ係数で結晶構造因子に比例する。対角要素は電子線の入射方向によって決まる。結晶構造と入射条件が決まればこの行列が与えられ、固有値と固有ベク

トルを求めて波動関数を決定できる。

結晶内で電子は弾性散乱だけでなく非弾性散乱を生じており、吸収の効果として回折波強度の低下が起こる。非弾性散乱による電子の吸収効果は、次式のように非対角成分に虚部を加えることにより現象論的に取り扱うことができる。

$$U_g \rightarrow U_g + iU_g' \quad (8)$$

この時、(7)式左辺の行列はエルミートでなくなり、固有値は次式のように複素数となる。

$$\lambda^{(i)} \rightarrow \lambda^{(i)} + i\lambda^{(i)}, \quad (9)$$

(5)、(6)、(9)式より波動関数は

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_h \sum_i (\psi_0^{(i)})^* \psi_h^{(i)} \exp(2\pi i \mathbf{k}_h^{(i)} \cdot \mathbf{r}) \exp(-2\pi \frac{\lambda^{(i)}}{2\kappa} z) \quad (10)$$

となる。右辺最後の項より、固有値の複素成分 $\lambda^{(i)}$ が試料の厚さ方向の距離 z とともに電子強度を減衰させ、吸収の効果を表していることがわかる。 $\psi(\mathbf{r})$ の 2 乗が結晶内での入射電子の強度分布を与える。

2-2. 特性 X 線強度の計算

入射電子の非弾性散乱にはフォノン散乱、プラズモン散乱、原子の軌道電子励起等の原因があるが、入射電子線の吸収効果にはフォノン散乱が最も大きく寄与する。(8)式の U_g' の大部分はフォノン散乱成分である。

一方、特性 X 線は原子の軌道電子励起によって発生する。軌道電子励起による非弾性散乱ポテンシャル成分を $U(r)''$ とすると、入射電子強度である波動関数(10)式の 2 乗と、 $U(r)''$ との積 σ は、発生する特性 X 線強度に等しくなる⁵⁾。

$$\sigma = \int \psi(r)\psi(r)^* U(r)'' dr$$

最近の理論では、弾性散乱し干渉を生じた電子(dynamical electron)のみならず、非弾性散乱しバックグラウンドとなる電子(kinematical electron)の特性 X 線発生への寄与も考慮され、特性 X 線強度が計算され

る。(7)式の解である固有値、固有ベクトルを用いると、特性 X 線強度の弾性散乱電子による成分 σ_{dyn} 、非弾性散乱電子による成分 σ_{kin} をそれぞれ次式のように表すことができる²⁾。

$$\begin{aligned} \sigma_{dyn} &= \sum_{i,j} B^{ij}(t) \sum_{g,h} \psi_g^{(i)} \psi_h^{(j)*} \mu_{h,g} \\ \sigma_{kin} &= [1 - \sum_{i,j} B^{ij}(t) \sum_g \psi_g^{(i)} \psi_g^{(j)*}] \mu_{0,0} \end{aligned} \quad (11)$$

ただし、

$$B^{ij}(t) = \psi_0^{(i)} \psi_0^{(j)*} \frac{\exp[i(\lambda^{(i)} - \lambda^{(j)*})t] - 1}{i(\lambda^{(i)} - \lambda^{(j)*})t} \quad (12)$$

$$\mu_{h,g} = A_y(h,g) \sum_n P_{ny} \exp[i(\mathbf{g} - \mathbf{h})\tau_n] \quad (13)$$

$$A_y(g) = \left[\frac{\pi \exp(-b_y g)}{b_y} \right] \left[\exp(-\frac{1}{2} g < u_y^2 >) \right] \quad (14)$$

である。(12)式の t は試料の厚さ、(13)式の τ_n は単位胞中の n サイトの座標、 P_{ny} は n サイト中の y 元素の占有確率を示す。(14)式の b_y は、軌道電子励起による非弾性散乱ポテンシャルを Lorentz 関数で近似したときの半値幅を示す。 $< u_y^2 >$ は原子の熱振動による格子点からの平均二乗変位である。添字 y は元素種を示す。(14)式の $A_y(h,g)$ は軌道電子励起についての原子散乱因子に対応し、熱振動が考慮されている。また(13)式の μ は軌道電子励起についての結晶構造因子に対応する。測定される特性 X 線強度は、 σ_{dyn} と σ_{kin} の和に対応する。

3. ベータ鉄シリサイドの結晶構造解析

ベータ鉄シリサイド FeSi_2 は、高いエネルギー変換効率を示す熱電材料として、実用化が強く期待される材料である。この相に第 3 元素を添加することにより、熱電特性の飛躍的な向上や、N 型、P 型の制御が可能となる。これら添加効果のメカニズムを明かにするためには、第 3 元素が、 $\beta\text{-FeSi}_2$ の結晶格子中のどのサイトを占有するかを決定することが重要となる。

Fig.1(a)に $\beta\text{-FeSi}_2$ の単位胞を示す。格子定数 $a=0.9879\text{nm}$ 、 $b=0.7799\text{nm}$ 、 $c=0.7839\text{nm}$ ⁶⁾の斜方晶であり、空間群 Cmca をもつ。単位胞中には 8 個の Fe I サイト、8 個の Fe II サイト、32 個の Si サイトが存在する。a 軸に沿って、(100)面に平行な Fe II 面、

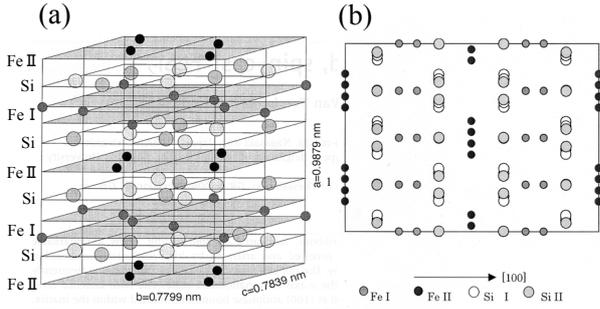


Fig.1 Unit cell of β -FeSi₂ (a) and the projection from the [012] direction (b).

Si 面、Fe I 面、Fe I 面、Si 面が並ぶ積層構造を有する。Fig.1(b)には、単位胞の[021]方向からの投影図を示す。[100]に沿った積層構造を、より分かりやすく見ることができる。このような[100]方向への積層構造をもつ結晶の場合、100 系統反射列を励起させる回折条件が ALCHEMI 測定に適した条件となる。

本研究では Mn を添加した $\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Si}_2$ を試料として用い電子線チャンネルング X 線分光法を適用した。Fig.2 に β -FeSi₂ 相の TEM 明視野像を示す。[100]方向に垂直に線状のコントラストが観察される。これは、(100)面に平行な積層が a 軸を軸として 90°回転してできる、双晶構造の界面を示している。実験では、この界面を避けて、均質な領域を選択して、Fe-K、Si-K、Mn-K の特性 X 線強度の測定を行った。

Fig.3(a)に特性 X 線測定時の回折条件を示す。100 系統列の反射を励起させ、それ以外の反射の励起を抑えた。回折条件は散乱ベクトル k と逆格子ベクトル g_{200} との比で示した。 $k/g_{200} = 1$ の時、200 反射にブラッグ条件が合っていることを示す。図中、矢印で示す 800 菊池線の位置から k/g_{200} の値を求めることができる。入射電子線がわずかに収束しているため、回折スポットはディスク状に広がっている。特性 X 線の計算には、このディスクの半径から求まる入射電子線の収束角を考慮した。

Fig.3(a)の各回折条件において、結晶内で生じる入射電子の強度分布を、(10)式で示した波動関数により計算した。[100]方向に沿った電子の強度分布の計算結果を、Fig.3(b)に示す。各サイトから成る積層面の位置を矢印で示す。 k/g_{200} の変化によって入射電子分布が大きく変化し、測定される特性 X 強度は、測定条件によって大きく異なることが予測される。

Fig.4 に、 $k/g_{200} = -2.76$ (a)、 -0.10 (b)、 kinematical (c) の回折条件で測定した EDX スペクトルを示す。(c) の条件では、入射電子は各サイトに均一に分布し、各元素のピークは組成に対応する強度比を示している。

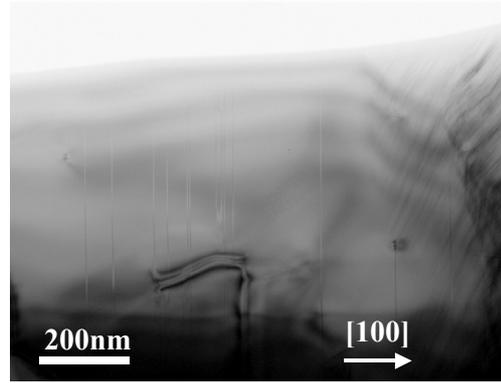


Fig.2 Bright field TEM image of $\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Si}_2$ with β -FeSi₂ structure.

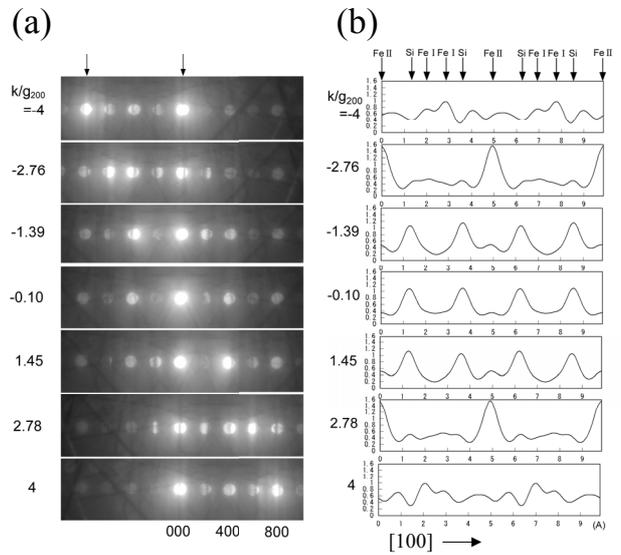


Fig.3 Electron diffraction conditions in measuring characteristic X-ray intensities (a) and the calculated electron intensities in β -FeSi₂ under the conditions (b).

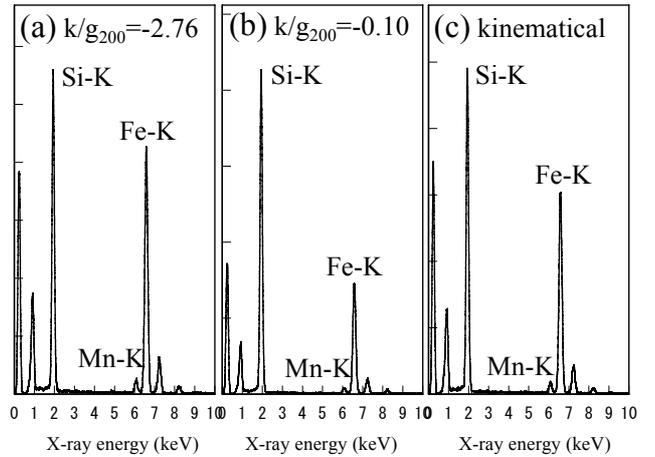


Fig.4 EDX spectra of $\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{Si}_2$ measured under the diffraction conditions of $k/g_{200} = -2.76$ (a), $k/g_{200} = -0.10$ (b) and kinematical (c)

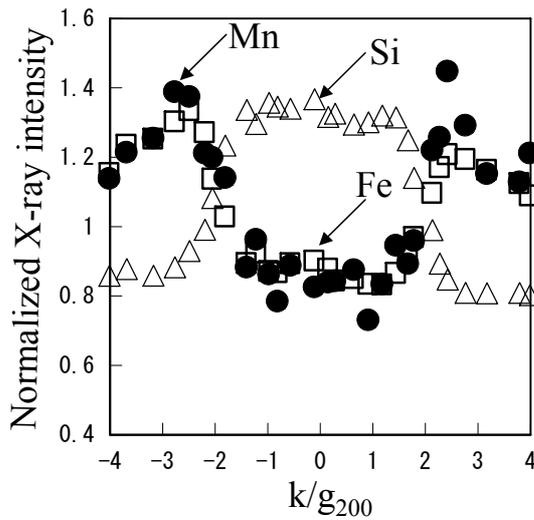


Fig.5 Measured X-ray intensities of Fe-K, Si-K and Mn-K plotted against k/g_{200} .

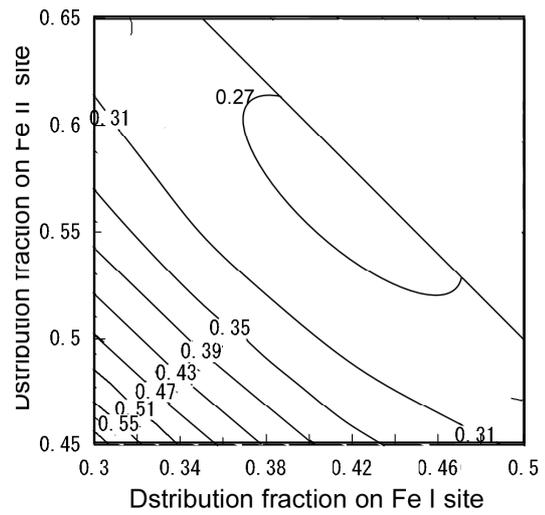


Fig.8 Contour map of residual error calculated by changing the distribution fractions of Mn atoms on Fe I, Fe II and Si sites.

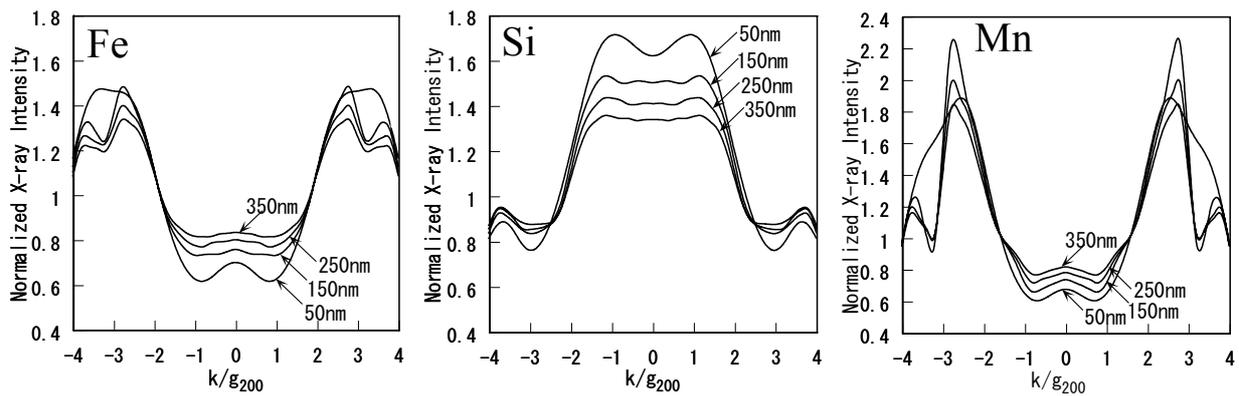


Fig.6 Calculated characteristic X-ray intensities of Fe-K, Si-K and Mn-K plotted against k/g_{200} for the sample thickness of 50-350nm.

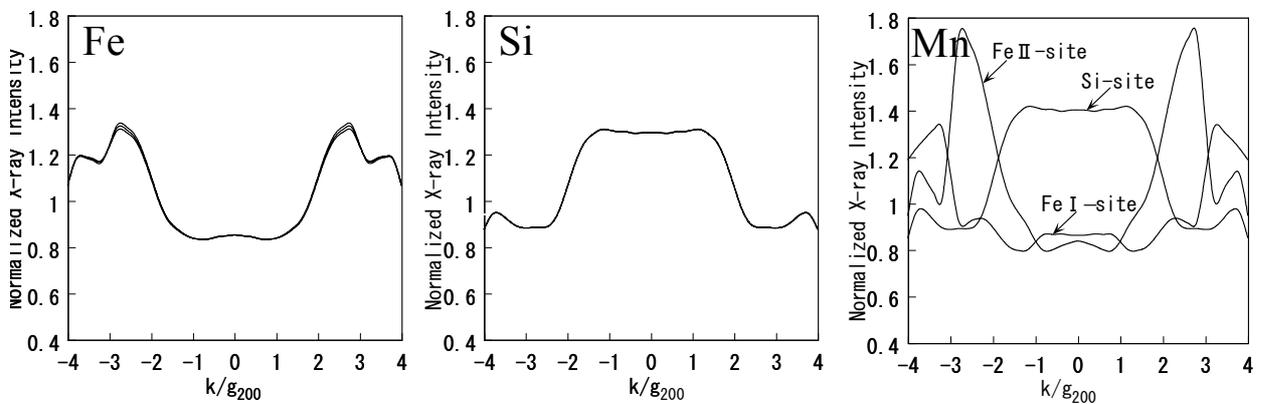


Fig.7 Calculated characteristic X-ray intensities of Fe-K, Si-K and Mn-K plotted against k/g_{200} for the occupation of Mn on Fe I, Fe II or Si sites.

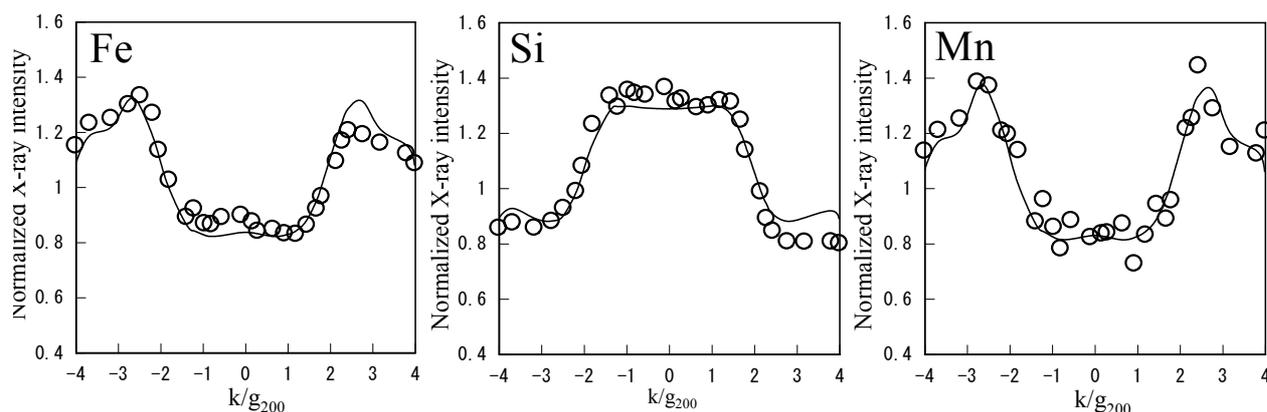


Fig.9 Measured X-ray intensities (circles) and the calculated profiles optimized by the Levenberg-Marquardt least squares method (solid lines) of Fe-K, Si-K and Mn-K.

Fig.3(b)に示すように、 $k/g_{200} = -2.76$ の条件では、Fe II サイトに入射電子は集中し、それに対応して Fig.4(a)の Fe-K のピークが強くなっていることが分かる。これに対して、 $k/g_{200} = -0.10$ の条件では、Si サイトに入射電子は集中し、そのため Fig.4(b)の Fe-K のピークが弱くなっていることが分かる。Mn-K の強度は、Fig.4(a)で(b)に比べて強くなっており、Fe-K の強度と同じ変化を示すので、Mn 原子が Fe 原子と同じサイトを占有する傾向があることが予想される。

29 の異なる k/g_{200} の条件に対して、EDX スペクトルの測定を行い、Fe-K、Mn-K、Si-K 線強度の測定結果を Fig.5 にプロットした。各特性 X 線強度を kinematical 条件で測定した強度で規格化した。Fig.5 の Fe-K 線と Mn-K 線のプロファイルはほとんど一致したが、Si-K 線のプロファイルはそれとは異なる結果となった。Mn 原子は Fe 原子と同じサイトを占有し、Si サイトを占有しないことを定性的に示している。

Fig.6 に、(11)式を用いて計算した Fe-K、Si-M、Mn-K 特性 X 線強度の計算値を k/g_{200} に対してプロットした。試料厚さ $t=50\text{-}350\text{nm}$ に対する特性 X 線プロファイルの変化を示している。Mn 原子がすべて Fe II サイトを占有したと仮定して計算を行った。試料厚さが増加すると dynamical 成分 σ_{dyn} が減少し kinematical 成分 σ_{kin} が増加するため、どの元素に対しても特性 X 線のチャンネルング効果は減少し強度は 1 に近づいてくる。特性 X 線プロファイルの測定値と計算値とのフィッティングにより、厚さを定量的に決定することができる。

Fig.7 に、Mn 原子の占有サイトを変化させたときの、特性 X 線プロファイルの計算結果を示す。試料厚さを

270nm として計算を行った。Mn 原子の占有サイトの変化により、Fe-K、Si-K 線はほとんど変化しないのに対し Mn-K 線のプロファイルは大きく変化している。Mn-K 線プロファイルの計算値の測定値への最適化により、Mn 原子の各サイトへの分配率を定量的に決定できることがわかる。

Mn 原子の Fe I サイト、Fe II サイトへの分配率に対する、特性 X 線強度の計算値と実験値の残差等高線図を Fig.8 に示す。残差 χ^2 は

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(I_i^{theory} - I_i^{exp})^2}{I_i^{exp}}$$

と定義される。ここで I_i^{theory} 、 I_i^{exp} はそれぞれ特性 X 線強度の計算値と実験値を示す。Mn 原子の Si サイトへの分配率は、1 から Fe I、II サイトへの分配率を引いたものとなる。Fig.8 の右上の Fe I、II サイトへの分配率の和が 1 を越えた領域は、物理的に意味がないので計算を行わなかった。Fig.8 では、Fe I、II サイトへの分配率がそれぞれ 0.43、0.57 付近でただ 1 ヶ所の残差の極小を示した。 $\chi^2 < 0.27$ で分配率に対して ± 0.04 程度の誤差をもつ。Fig.8 の残差等高線図における極小値の存在により、最適化をスムーズに行えることが保証される。

Fig.9 に、Levenberg-Marquardt 最小二乗法により最適化した、特性 X 線プロファイルの計算結果(実線)と測定結果(白丸)を示す。試料厚さ、Mn の Fe I、II サイトへの分配率の 3 つのパラメーターに対して最適化を行った。試料厚さ 285nm、Mn の Fe I、II、Si サイトへの分配率 0.434、0.574、-0.008 の時、残差が最小となった。Mn 原子は Si サイトをほとんど占有せず、Fe I、II サイトに同じように分配することが定量的に明らかとなった。

4. むすび

電子線チャネリング X 線分光法は、理論的にも技術的にも最近開発されてきた手法であり、その応用例はまだ世界的にも少ない。しかし、構造解析には非常に有効な手法であり、今後大きな発展が期待される。この手法は TEM-EDX を用いるため、通常用いられる X 線などの回折強度測定による構造解析とは異なる特徴を持つ。測定領域の構造解析と同時に組成も測定できる。試料の構成元素の種類が増えても有効な構造解析法である。微量元素に対しても有効である。電子線を絞って照射するための極局所領域における構造解析が可能である。電子線チャネリング X 線分光法は、これらの特徴を活かし、今後様々な試料の構造解析に適用されることが期待される。

参考文献

- 1) Spence, J.C.H and Taftø, J.: ALCHEMI: a new technology for locating atoms in small crystals, *J. Microsc.*, Vol.130, pp.147-154, 1983.
- 2) Allen, L.J. and Josselson, T.W.: Inelastic scattering of fast electrons by crystals, *Phys. Rev.*, B52, pp.3184-3198, 1995.
- 3) Morimura, T. and Hasaka, M.: Electron channeling X-ray microanalysis for site occupation in β -FeSi₂ doped with Co, *Mater. Character.*, Vol.52, pp.35-41, 2004.
- 4) Morimura, T. and Hasaka, M.: Electron channeling X-ray microanalysis for partially filled skutterudite structure, *Micron*, Vol.36, pp.429-435, 2005.
- 5) Cherns, D., Howie, A. and Jacobs, M.H.: Characteristic X-ray production in thin crystals, *Z. Naturforsch.*, Vol.28a, pp.565-571, 1973.
- 6) Dusausoy, P.Y. and Proras, J.: Structure cristalline du disiliciure de fer FeSi₂ β , *Acta Crystallogr.*, B27, pp.1209-1218, 1970.
- 7) Morimura, T., Frangis, N., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Hasaka, M. and Hisatsune K.: Microstructure of Mn-doped, spin-cast FeSi₂, *J. Electron Microsc.*, Vol.46, pp.221-225, 1997.