

「解説」

初学者のための電子回折解析プログラム

Computer program for beginners to assist interpretation of electron diffraction patterns

小暮敏博*

Toshihiro Kogure

2003年1月提出

2003年3月改訂版提出

Abstract:

A computer program to assist interpretation of electron diffraction patterns is described, especially for TEM beginners. The program contains drawing of diffraction patterns including high-order Laue zones and the extinction rule, and calculation of crystal orientation from observed diffraction patterns. Furthermore, combination with a slow-scan CCD camera that takes diffraction patterns in a computer realizes real-time determination of minerals and their orientations during TEM observation.

Keywords: electron diffraction pattern, TEM, phase identification, crystal orientation, slow-scan CCD camera

*東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1

Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, the University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan

E-mail: Kogure@eps.s.u-tokyo.ac.jp

I. はじめに

様々な分析装置が高度に自動化され、大学においても学生がこれらの装置を使って容易にデータを得ることができる昨今の研究室において、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope : 以下 TEM と略記) は彼らにとって扱いづらい装置のひとつとなっているのではないだろうか。新たな物質・材料開発のため産業界でもニーズの大きい TEM が学生に敬遠されるのははなはだ残念なことである。思うに TEM の初学者にとって難しい知識のひとつは電子回折とその解釈ではないだろうか。TEM による電子回折は、逆格子や回折条件の概念が蛍光板上に“直接”観察することができるため、回折現象を学ぶには格好の教材と考えられるが、逆にこれらの概念を理解せずに講義でただ聞き流している学生にとってはできれば避けて通りたい実験手法となるであろう。これを解決するためには学生自身の努力とともに、教える側にも何らかの工夫が要求される。本稿で紹介するプログラムも、筆者が学生に電子回折を理解してもらうためにここ数年間授業の演習等で使用しているものである。

TEM を使う研究者は非生物系に限っても金属、半導体そして我々のように鉱物やセラミックスとその対象が様々である。単純な最密充填構造やダイヤモンド型構造が多い金属や半導体と違い、鉱物の多くは対称性の低い結晶系や比較的大きな単位格子を持ち、一般的な電子顕微鏡の教科書の付録に載っているような単純な結晶構造の、主要な晶帯軸からの回折パターン例はあまり意味がない。実際、多くの鉱物の電子回折パターンの指数付けや方位決定のためにはコンピュータを用いた計算が必須であり、ほとんどの学生が高性能なパソコンを所有する今日ではこれを利用することが得策である。そしてこのための計算プログラムを載せた教科書 (田中他, 1997) や市販ソフトも出ており、これらを使用することにより TEM の初学者がつまづくことなくその技能を向上できるようにすべきであろう (もちろんこの程度のプログラムは自作させた方がはるかに教育的だという考えもあると思うが)。

以上のような背景のもとに本稿の目的は電子回折の理解・解釈を支援する簡単なプ

プログラムを紹介することにある。本プログラムはインターネットからダウンロードできるようにしてあり、また簡単な使用手順もそこにつけてあるが、それを初学者がブラックボックスで使っていてはかえって“非教育的”と思われる。本解説ではその計算の原理等を簡単に説明し、初学者の電子回折に対する理解を深める一助になればと思う。

II. プログラムのダウンロードと実行

本プログラムは以下のサイトからダウンロードできるようにしてある。

<http://www5e.biglobe.ne.jp/~EDANA/>

ダウンロードにおける注意事項等はこのサイトを参照されたい。システムは Windows で、筆者の周りには Windows98/Me/NT/2000 のパソコンで使ってみたが問題は生じなかった。しかしながら過去の経験からシステムの状態によってはエラーが出て動かないこともあるようで、筆者自身パソコンシステムの詳細に疎いためそのようなときの質問はご容赦願いたい。

プログラムは Visual Basic 6.0 を用いており、通常の Windows アプリケーションのように GUI(Graphic User Interface)の環境で操作する。プログラムを走らせると Fig. 1 のフォームが現れる。鉱物の結晶学的情報として用意すべきものは、空間群と格子定数 ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) だけである。空間群の入力は後述するように消滅則による禁制反射を識別して表示するためのものであり、判らないときは入力しなくても良いが、少なくとも空間格子の型 (P, A, B, C, I, F, R) は入力しなくては現実的ではない。本プログラムでは空間群の番号を①、格子定数を②～⑦のボックスにそれぞれ入力し、後述するような計算を行う。また空間群は *International Tables for Crystallography* (以下 *International Tables* と略紀) の標準の表記を採用しているおり、斜方晶系などで異なる空間群の表記となっている鉱物では⑧のボックスで軸変換の方法(Bertaut, 1983)を入力する。この点について一般的な結晶学の教科書にも書かれているが、ここでも一応説明したい。例えば斜方晶系の forsterite (MgSiO_4) では $a = 0.475 \text{ nm}$, $b = 1.019 \text{ nm}$, $c = 0.598 \text{ nm}$

という単位格子が通常用いられる。この単位格子の取り方ではオリビンの空間群は **Pbnm** となるが、この空間群の表記は *International Tables* (従ってそれに準拠する本プログラム) にはなく、これに相当する No. 62 の空間群は **Pnma** という表記になっている。**Pnma** では **a** 軸に垂直な **n** 映進面、**b** 軸に垂直な鏡映面そして **c** 軸に垂直な **a** 映進面がある。一方 **Pbnm** は **a** 軸に **b** 映進面、**b** 軸に **n** 映進面そして **c** 軸に映進面となっている。そこで **Pnma** を **Pbnm** に変換するためには、前者の **c** 軸を **a** 軸に、**a** 軸を **b** 軸に、そして **b** 軸を **c** 軸に換えればよいことになる。尚ここで **a** 軸が **b** 軸に換わるので **a** 映進面は **b** 映進面となる。この **c** → **a**, **a** → **b**, **b** → **c** の軸変換を上記の *International Tables* あるいは本プログラムでは **cab** という記号で表現し、Fig.1 の⑧でこの記号を選択する。

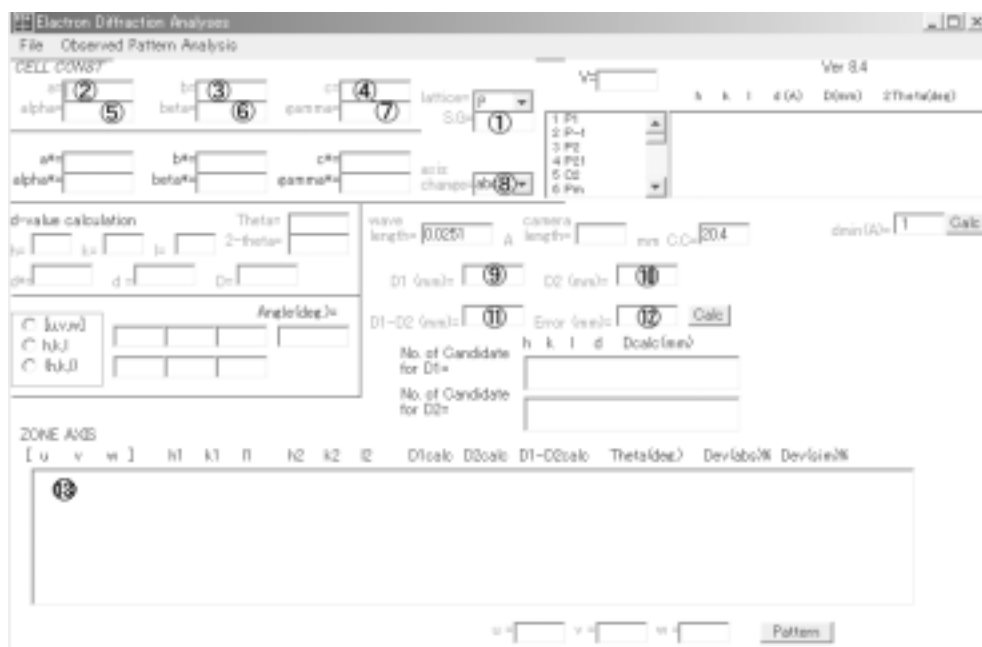


Fig. 1. Main form of the program for electron diffraction analyses.

III. 電子回折パターンの作図

結晶の方位を表現する場合、実単位格子ベクトルによる座標系で表現される晶帯軸 (実格子ベクトルの座標) $[u\ v\ w]$ を用いるのが一般的である。この $[u\ v\ w]$ の方向から電子線を入射した場合 (電子線の進む方向は $[\bar{u}\ \bar{v}\ \bar{w}]$ となる), この晶帯軸に垂直で原点を含む逆格子網面の指数 h, k, l は、当然のことながら実格子ベクトルと逆格

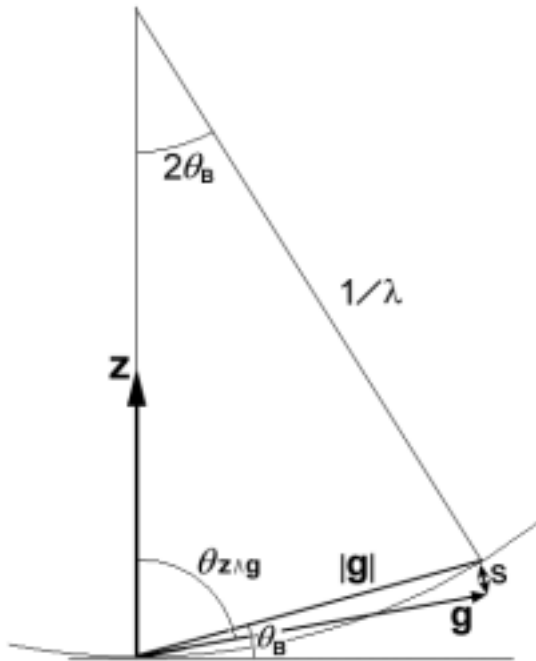


Fig. 2. Schematic drawing to show the diffraction condition (see the text).

子ベクトルの直交条件より,

$$uh + vk + wl = 0$$

を満たすものとなる。この式を満たす h, k, l を選んでその逆格子点をプロットすれば原点近傍の回折パターンに対応する訳であるが、これではいわゆるゼロ次ラウエゾーン (Zero-order Laue zone: ZOLZ) のみを描いたことに過ぎない。高次ラウエゾーン (High-order Laue zone: HOLZ) を含んだ実際に近いパターンを描くには、以下のように本来の回折条件に従って作図する必要がある。

結晶の方向 (電子線の入射方向)

を $\mathbf{z} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, 逆格子ベクトルを $\mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ とすると、この逆格子点の Ewald 球までの距離 S は次のように書ける (Fig. 2)。

$$S = |\mathbf{g}|(\pi/2 - \theta_{z \wedge \mathbf{g}} - \theta_B)$$

S は一般に励起誤差 (excitation error) と呼ばれる量 (励起誤差の正しい定義は逆格子点から Ewald 球までの電子線方向の距離であるが、通常の加速電圧では上式の値でも有意な差は出ない) であり、式中の $\theta_{z \wedge \mathbf{g}}$ は \mathbf{z} と \mathbf{g} の間の角度、 θ_B は Bragg 角である。原理的には $S = 0$ を満たす h, k, l を選んでプロットすればよいが、電子回折では試料が薄膜であることによる逆格子点の拡がり等のためにある程度の大きさ以下の S で回折が起こり、この S の最大値 ($\equiv S_{\max}$) もパターンを描くためのひとつのパラメータとなる。プログラムではある範囲のすべての整数 h, k, l について S を計算し、その値が S_{\max} 以下の逆格子点に関して原点からの距離を $L \cdot \tan 2\theta_B$ (L : カメラ長), また原点からの方向 (φ) については,

$$\cos \varphi = \cos \theta_{\mathbf{g} \wedge \mathbf{g}_0} / \cos \theta_B$$

で計算し、グラフィックとして表現すればよい。ここで $\theta_{\mathbf{g} \wedge \mathbf{g}_0}$ は $\mathbf{z} = u \mathbf{a} + v \mathbf{b} + w \mathbf{c}$ と直交する、ある基準の方向 \mathbf{g}_0 (例えば $\mathbf{g}_0 = w \mathbf{a}^* + w \mathbf{b}^* - (u + v) \mathbf{c}^*$) と $\mathbf{g} (= h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*)$ の間の角度である。このようにして計算・作図されたパターン例を Fig. 3a, b に示す。ここでパソコンのグラフィック機能を使い、S の値に応じて逆格子点に濃淡 (S が大きい場合は淡くする) をつけて現実感を出している。 Fig. 3a は霰石 (aragonite, CaCO_3) の[010]からのパターンであり、ZOLZ とともに原点を中心にもつ円形の第1次ラウエゾーン (First-order Laue zone : FOLZ) が描かれている。また今までの説明において、実格子ベクトルの u, v, w が整数である必要はない (定義からすると、 u, v, w に適当な定数をかけて整数とすべきかも知れないが)。 Fig. 3b は w に小数を入力して Fig. 3a の晶帯軸から約 5° ずらしたときのパターンである。実際の回折パターンのように多くのラウエゾーンが弧 (ラウエサークル) として現れる。なおプログラムでは空間群を入力すれば図のようにどの逆格子点が禁制反射であるかを識別できるようになっている。

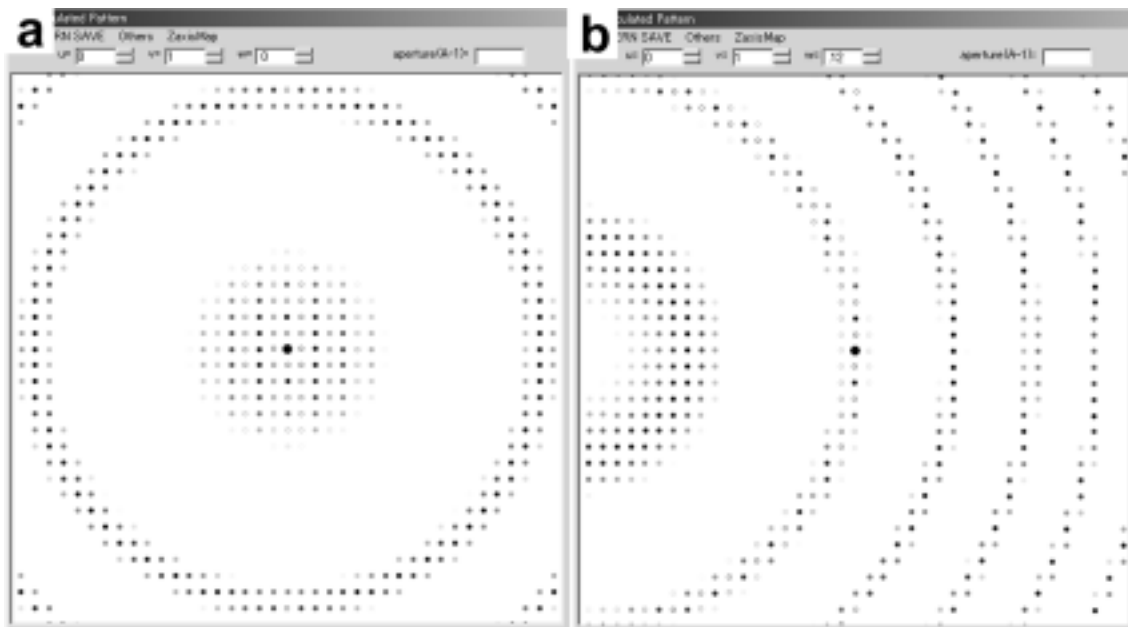


Fig. 3. (a) Calculated diffraction pattern of aragonite (CaCO_3) viewed from [010]. The acceleration voltage is 200 kV ($I = 0.0251 \text{ A}$) and S_{max} is 0.02 \AA^{-1} . The open circles in ZOLZ indicate the forbidden reflections. (b) Calculated pattern with the same conditions in (a) but the viewed direction is inclined from [010] by five degrees towards [001].

但し複合格子に起因する禁制反射は一切表示されない。何故なら電子回折の場合らせん軸や映進面に起因する禁制反射は多重回折により頻繁に出現するが、複合格子による禁制反射はどのような条件でも出現しないからである。初学者にはこのような作図を通して電子回折における回折条件，そして蛍光板に映った回折パターンに対する理解を深められるのではと思う。

IV. 記録された回折パターンの解析

先に述べたように鉱物からの回折パターンは，その構造の複雑さのため蛍光板上では言うに及ばずフィルム上で見ただけでその方位や指数を決定することは難しい場合が多い。しかしその計算は最近のパソコンを用いれば ZOLZ 上の逆格子点間の距離と簡単なアルゴリズムを使って容易に行うことができる。例えば試料中の鉱物，結晶が未知なものであるとき，回折パターンからその同定や方位を決定する場合を考える。最近の一般的な TEM はエネルギー分散型の X 線検出器 (EDS) が装着されているので，まず化学組成分析の結果から候補となる鉱物，結晶の格子定数等を入力する。今 Fig. 4 のような回折パターン (逆格子網面) がフィルム上に記録されたとすると，結局この逆格子網面としては独立な 2 つの逆格子ベクトルの大きさ $|\mathbf{g}_1|$, $|\mathbf{g}_2|$ と，その間の角度あるいは $|\mathbf{g}_2 - \mathbf{g}_1|$ という 3 つのパラメータが情報のすべてとなる。フィルムから求められた $|\mathbf{g}_1|$, $|\mathbf{g}_2|$, $|\mathbf{g}_2 - \mathbf{g}_1|$ に対応する長さをそれぞれ r_1 , r_2 , r_{12} とし，さらに計測等の誤差を Δr とすれば，考えうる範囲の h, k, l に対して，

$$r_1 - \Delta r < \lambda L | h_1 \mathbf{a}^* + k_1 \mathbf{b}^* + l_1 \mathbf{c}^* | < r_1 + \Delta r$$

$$r_2 - \Delta r < \lambda L | h_2 \mathbf{a}^* + k_2 \mathbf{b}^* + l_2 \mathbf{c}^* | < r_2 + \Delta r$$

を満たす h_1, k_1, l_1 と h_2, k_2, l_2 をまず選び (λ : 電子線の波長, L : カメラ長), さらにこの 2 組の指数の組み合わせより,

$$r_{12} - \Delta r < \lambda L | (h_2 - h_1) \mathbf{a}^* + (k_2 - k_1) \mathbf{b}^* + (l_2 - l_1) \mathbf{c}^* | < r_{12} + \Delta r$$

を満たす h_1, k_1, l_1 と h_2, k_2, l_2 が見つければ，これが \mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2 の指数の候補となる。本プログラムでは Fig. 1 の⑨～⑫のボックスに r_1 , r_2 , r_{12} , Δr を入力し, 結果 (方位や指数の

候補) を⑬に表示する。しかしこれはあくまでも指数の“候補”であって、正しい指数あるいは想定した鉱物・物質と結論するには注意を要する。逆に以上の条件を満たす h_1, k_1, l_1 と h_2, k_2, l_2 がまったく見つからなければ、その試料が想定した鉱物である可

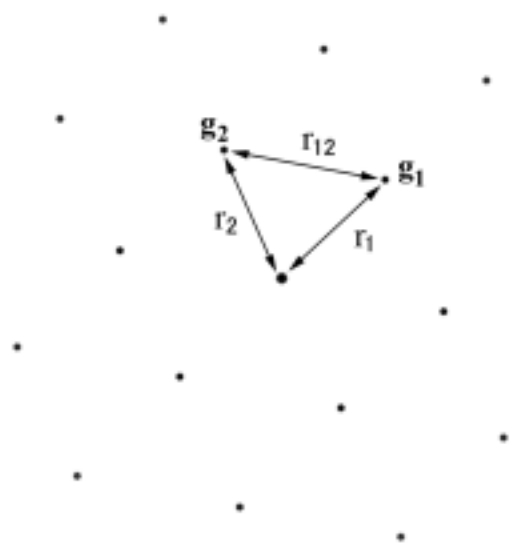


Fig. 4. Definition of r_1, r_2 and r_{12} to calculate the crystal orientation (see the text).

可能性は否定される。次に

$$u = (k_1 l_2 - k_2 l_1), \quad v = (l_1 h_2 - l_2 h_1),$$

$$w = (h_1 k_2 - h_2 k_1)$$

で求まる u, v, w で回折パターンを上で述べたように作図してみるのが重要である。禁制反射の出現状況（上述したように電子回折では多重回折により禁制反射も強い強度をもつことが多いのでX線回折のように単純ではない）や、もしフィルムに HOLZ が写っていればその位置を計算されたパターンと比較してみる。例えばフィルム上での

FOLZ の半径 R_{FOLZ} は、

$$R_{\text{FOLZ}} = \lambda L (2/\lambda | u \mathbf{a} + v \mathbf{b} + w \mathbf{c} |)^{1/2}$$

となる（複合格子の特定の方位では FOLZ のすべての反射が禁制反射となることもあるので注意する）。FOLZ の出現位置は ZOLZ の逆格子網面 (r_1, r_2, r_{12}) とは独立な情報であるから、これが一致すれば想定された鉱物の同定や結晶の方位がいっそう確実になる。例えば Fig. 5a はひすい輝石 (jadeite, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) から得られた回折パターンであるが、ZOLZ だけの解析では特定のひとつだけの方位の選定は難しい場合も多い。しかしこの図のように 40 cm のカメラ長で記録すると約 24 mm の半径で FOLZ が写っており、これを再現するのは $\langle 130 \rangle$ の結晶方位のみであることが判る (Fig. 5b)。もちろん HOLZ からの情報は単にその半径だけではないが、本解説ではこれ以上述べない。できれば短いカメラ長でもその方向の回折パターンを写し、HOLZ もフィルム上に記録しておくことが望ましい。

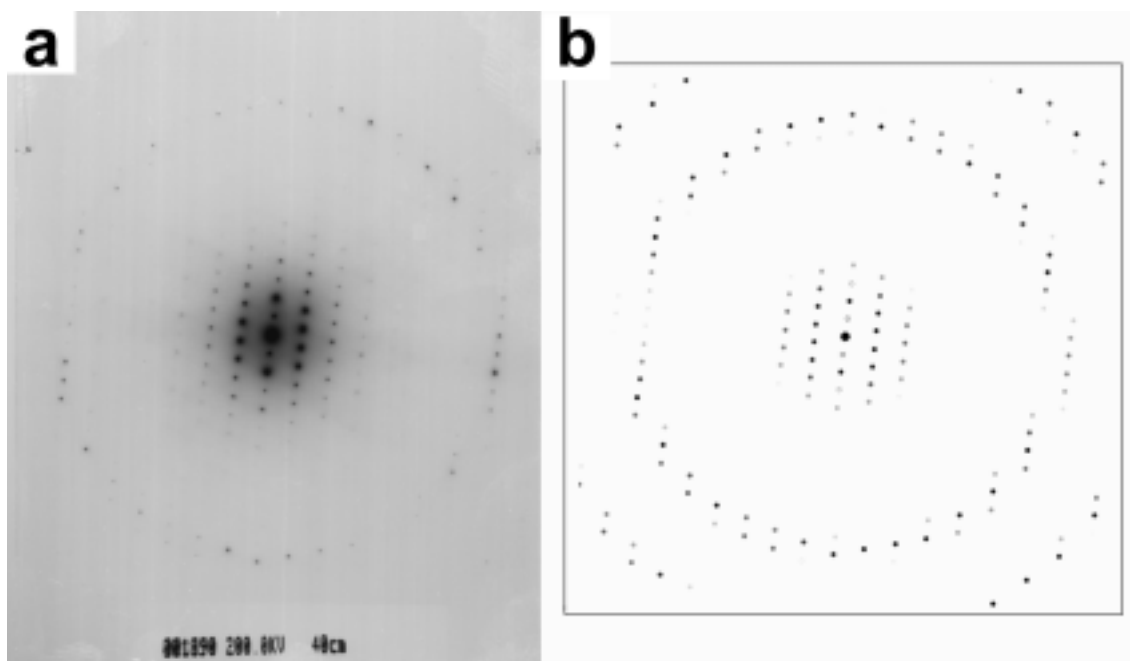


Fig. 5. (a) FOLZ ring recorded on a film with a small camera length. The specimen is jadeite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$). The acceleration voltage is 200 kV and the camera length is 40 cm. (b) Calculated pattern using the crystallographic parameter of jadeite and along $\langle 130 \rangle$.

IV. 電子回折のリアルタイム解析

題目の「初学者のため」という文句には合わない内容かも知れないが、本プログラムには CCD カメラ等で取り込んだ回折パターンの画像を解析する機能も加えてある。上記のような電子回折パターンの解析で、フィルム上に写った回折スポット間の距離等を測定するためには当然のことながらパターンを撮影後、TEM の観察を中断して暗室作業を行わなくてはならない。これは考えてみると非常に不便なことであり、できれば X 線組成分析のように TEM から離れることもなく、結果を迅速にフィードバックして次の観察作業が進められることが望ましい。蛍光板上のパターンを覗き窓からデジタルカメラ等で取るなどのアイデアも試したが、斜め方向から撮影した像を補正するためのパラメータ等が多く、あまり実用的ではなかった。最近では回折スポットの強度をある程度弱くすれば回折パターンを記録できるスロースキャン CCD カメラが（まだかなり高価であるが）普及してきたので、これを用いて回折パターンを画像ファイルとして取り込み、それを上記のように解析すれば観察を中断することなく鉱物の同定や方位の決定ができ、非常に便利である。Fig. 6 にその例を示す。標準試料で画

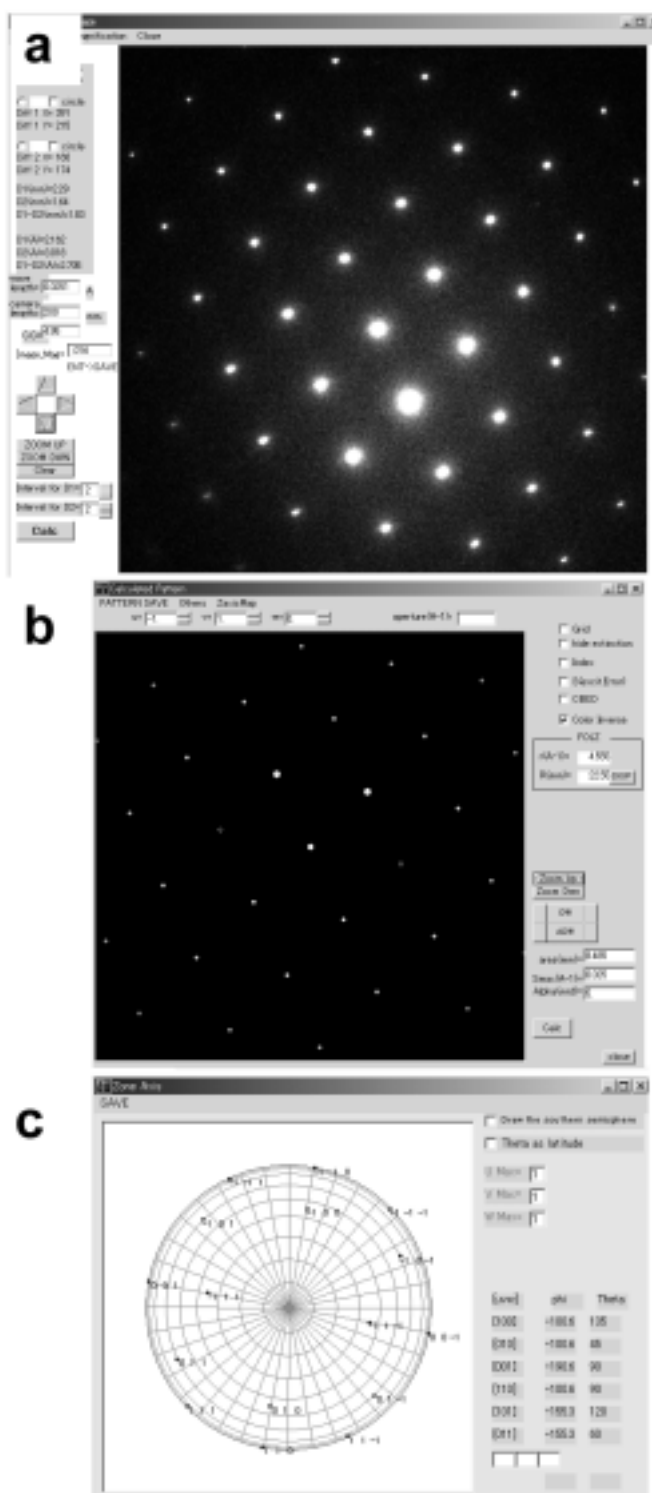


Fig. 6. (a) Observed diffraction pattern from Si <110> obtained using a slow-scan CCD camera. (b) Corresponding pattern calculated by clicking three diffraction spots in the diffraction image in (a). (c) Stereo-net to show the crystal orientation of the specimen.

像の 1 画素とフィルム上での長さの比を決めておき, Fig. 6a のように取り込んだ回折パターン of 適当な 3 つのスポットをクリックすれば, 候補となる方位のパターンを面内の回転角も揃えて出力する (Fig. 6b)。またこの方位における結晶軸の方向を Fig. 6c のようにステレオネットに出力することにより, 結晶のモルフォロジーとの対応や, 目的の方位が TEM の限られた傾斜角度で実現できるかなど即座に判断できるようになっている。

V. おわりに

20 年以上前まだ学生だったころ, X線プリセッション写真の方位の決定や指数付けをするために, 研究室の大型計算機センターの端末を使ってこのようなプログラムをつくったことを覚えている。最近のパソコンの高性能化は当時のことを思い出すと夢のようであるが, 一方で自発的にどンドンコードを書い

て目の前の課題を解決していく学生はあまり見かけなくなった。何かを得れば何かを失うということのいい例かも知れない。

最後に本稿の内容に関して議論していただいた東北大学の津田健治先生，インターネット関連でいろいろと手伝っていただいた当専攻の佐藤守君に感謝いたします。

引用文献

Bertaut, E. F. (1983): Synoptic tables of space-group symbols. Group-subgroup relations. In *International Tables for Crystallography / Vol. A*, T. Hahn (Ed.) D. Reidel Publishing, Dordrecht/Boston, p49-68.

田中通義，寺内正己，津田健治（1997）：やさしい電子回折と初等結晶学. pp. 141, 共立出版，東京.