

先端研究基盤共用促進事業（先端研究設備プラットフォームプログラム）

顕微イメージングソリューションプラットフォーム

利用報告書

報告日 2023/04/28

北海道大学創成研究機構長 殿

下記の通り利用結果を報告します。

●利用課題名

Beam Rocking EDS による (Ba, Ca)TiO₃ の Ca 位置の解析

●申請者情報

機関名：東北大学

部署名：学際科学フロンティア研究所

代表者：津田 健治 教授

●利用期間

2022/06/29 ~ 2022/07/01

●利用装置

電子分光電子顕微鏡 JEM-2100M（名古屋大学 未来材料・システム研究所 武藤研究室）時間利用

●利用分野

ナノテクノロジー・物質・材料

●利用目的

強誘電体 BaTiO₃ の Ba サイトに Ca をドーブした (Ba, Ca)TiO₃ において、Beam Rocking EDS 実験を行って Ca 原子の位置情報を得ることを目的とする。(Ba, Ca)TiO₃ では巨大な電気誘起歪効果や量子臨界現象などが報告されており、この起源として Ca 原子の Ba 原子の平均位置からの微小変位が第一原理計算から指摘されている。実験的に Ca 原子の変位を明らかにして、これを起源とする物性発現機構解明に寄与する。

●利用結果

TEM 用薄片試料は、FZ 法により作製された (Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃ (x=0.23) 単結晶を粉碎して TEM 用 Mo グリッドに固定する方法で作製した。実験は、名古屋大学 未来材料・システム研究所 武藤研究室の電子分光透過型電子顕微鏡 JEM-2100M を用いて加速電圧 200 kV で行った。入射電子の方向（角度）を 2 次元的に rocking して、Energy-Dispersive Spectroscopy (EDS) 検出器を用いて Ba, Ca, Ti および 0 の特性 X 線強度を測定し、各入射電子角度に対する特性 X 線強度の依存性を 2 次元角度マップとして取得した (Beam Rocking EDS 実験)。試料の結晶方位 [110] および [101] の近傍を選択し、試料の単ドメイン内の数百 nm 程度の領域からデータを取得した。

Beam Rocking EDS 実験では、電子線の試料への入射角度（方位）に依存して、動力学回折（多重散乱）に基づく電子のチャネリング効果に変化し、試料中での高速電子の通過する位置（電子密度分布）が変化して特性 X 線強度が影響を受ける。回折法による結晶構造解析では困難な、同じ原子サイトに位置する異なる元素を分離してそれぞれの原子位置情報を得ることができる点が、この方法の大きな特徴である。また、電子線を利用して試料の数百 nm 程度の領域を選択できるため、単ドメイン領域からデータが得られる点も、特に今回のような強誘電試料では有利な点である。

今回の実験で得られた Ba と Ca の特性 X 線角度マップは、Ba と Ca が同じサイトに存在していることを反映してよく似たパターンを示したが、[110] および [101] 晶帯軸付近で、Ba と Ca とで明瞭な差が見られた。この結果は、Ca 原子が、Ba 原子の平均位置から変位していること（オフセンタリング）を示している。Ca 原子位置を定量的に求めるため、動力学回折理論に基づく特性 X 線強度角度分布のシミュレーションを、原子位置を変化させて多数行い、実験との比較を行っている。

しかしながら、動力学回折理論によるシミュレーション結果では、実験で得られた Beam Rocking EDS パターンの 2 次元強度分布が良く再現できていない部分があることも判明した。この原因の一つとして、BaTiO₃ で報告されているようなナノスケールの分極クラスターの揺らぎが、シミュレーションに取り入れられていないことが考えられる。特性 X 線強度角度分布のシミュレーションにおいて、このようなナノスケール構造揺らぎを取り入れたモデルを扱えるようにすることは今後の課題であり、解析精度の向上が期待できる。

● 成果公開について

本利用報告書を 2023 年 4 月に公開する

-
- 受付番号：C22P0011-H
 - 受理日：2023 年 5 月 3 日
 - 受付担当者：岸