

複合電子分光による機能元素分析と物性画像診断

武藤 俊介¹⁾ 吉田 朋子²⁾ 巽 一 徹³⁾

* 名古屋大学大学院工学研究科 1)教授 2)准教授 3)講師(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

Diagnostic Nano-scale Analysis of Electronic Structures by Complex Electron Spectroscopic Methods; Shunsuke Muto, Tomoko Yoshida and Kazuyoshi Tatsumi (Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: (scanning) transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, soft x-ray emission spectroscopy, multivariate curve resolution, diagnostic analysis, Pixon method, spectrum imaging

2009年1月9日受理

1. はじめに

物質の多彩な性質を決定する主役は、多くの場合物質中の電子である。本プロジェクトの主要テーマである「機能元素」は、物質のミクロな領域に局在してその機能を発現させるが故に、そのメカニズムの理解のためにはナノプローブによる分析と第一原理電子状態計算による比較検証が不可欠となる。

我々の研究グループでは走査/透過型電子顕微鏡(S/TEM)の空間分解能を生かし、そこで複数の顕微分光的手法を組み合わせて「複合電子分光法によるナノ領域物性画像診断」を行うことを目指している。これは、あたかも医者がレントゲンやCT画像を使って患部を診断するように、材料中の化学結合状態の空間的な分布の地図から物性を診断することをイメージしている。そのためには得られた様々な分光データと顕微鏡像の中に、時には重なって隠れている情報を数学的な統計処理によって分離・抽出することが鍵となる。これらのスペクトル情報と第一原理計算との比較については、既に巽による最近の記事⁽¹⁾に詳しいので、本稿では主として実験技術に焦点を絞り、以下、本研究プロジェクトの中で開発してきたいくつかの分析・解析手法を紹介する。

2. 複合電子分光

S/TEM 分光の最大の利点として、実像を見ながらピンポイントで場所毎の状態分析ができることと、入射電子ビームを試料上で走査することによるナノメートル分解能での分光情報の可視化が挙げられる。このような手法をスペクトラムイメージング(SI)と呼ぶ。図1に分光法として電子エネルギー損失分光法(EELS)を用いた場合のSIの概念を示す。ここで注意したいのは、ある電子状態(あるいは化学結合状態)は必ずしも原子位置に局在しておらず、ある領域にわたって広がっている場合があることである。これを電子状態の非局在化(delocalizaion)と呼び、既にSTEM像やEELSの空間分解能について詳しい議論がなされている⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。

S/TEM 複合電子分光の概念は、電子ビームを用いて複数の分光スペクトル(EELS, 特性X線, CLなど)を試料の各

部から同時に取得するだけでなく、得られたデータを統計処理することによって、総合的な二次元物性マップを構築することにある。現在当研究室では、商用ポストコラム型のEELS検出器の他に波長分散型X線分光器、カソードルミネッセンス(CL)用試料ホルダーシステム⁽⁶⁾を別個に開発してきた。ここでは特に最近漸く稼働し始めたTEM用波長分散型マルチキャピラリX線分光器について紹介する。

従来のTEM-X線分析の主流はエネルギー分散型(EDX)であるが、限られたエネルギー分解能(およそ100 eV)のために元素分析にその用途が限られ、周期律表で隣り合う元素や軽元素のK線と重元素のL線, M線との重畳などの問題があった。更に状態分析が可能なエネルギー分解能を実現するためには、TEM用波長分散型(WDX)分光器の開発が望まれた。電子ビームを励起源とするWDX分光器は、走査型電子顕微鏡(SEM)をベースにした電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)として既によく知られているが、一般に状態分析を目指した高エネルギー分解能WDXシステムは、Rawland円上の湾曲回折結晶の焦点に試料と検出器を配するように駆動させる大がかりな装置となり、主にその幾何学配置の制約によってTEMには装着が困難であった。最近東北大の寺内らによって斜入射型分光器と回折格子, CCDを組み合わせたWDXシステムが開発されている⁽⁷⁾。いずれにしても高エネルギー電子によって試料から放出されるX線強度は波長分散分光にとって極めて微弱で、有効な集光システムも必要となる。我々はマルチキャピラリと呼ばれるX線レンズ(MCX)を利用することによって、TEM用のコンパクトなWDXシステムを島津製作所⁽⁸⁾と共同で開発した。

図2にMCX-WDX分光器のブロック図を示す。試料から放出されたX線は、MCXによって集光・平行化される。そして平板回折結晶と検出器を $\theta/2\theta$ の関係で駆動し各波長でBragg反射したX線をカウントする。我々は150-2000 eV程度の範囲の真空紫外-軟X線領域のX線測定に特化させ、3種類の平板結晶とガスフロー型比例計数管検出器を用いている。本検出器を用いた際のエネルギー分解能を図3に示す。

図4にスピネルフェライト試料からのFe-L軟X線発光スペクトル(SXES)の測定例を示す。これらの試料ではFe

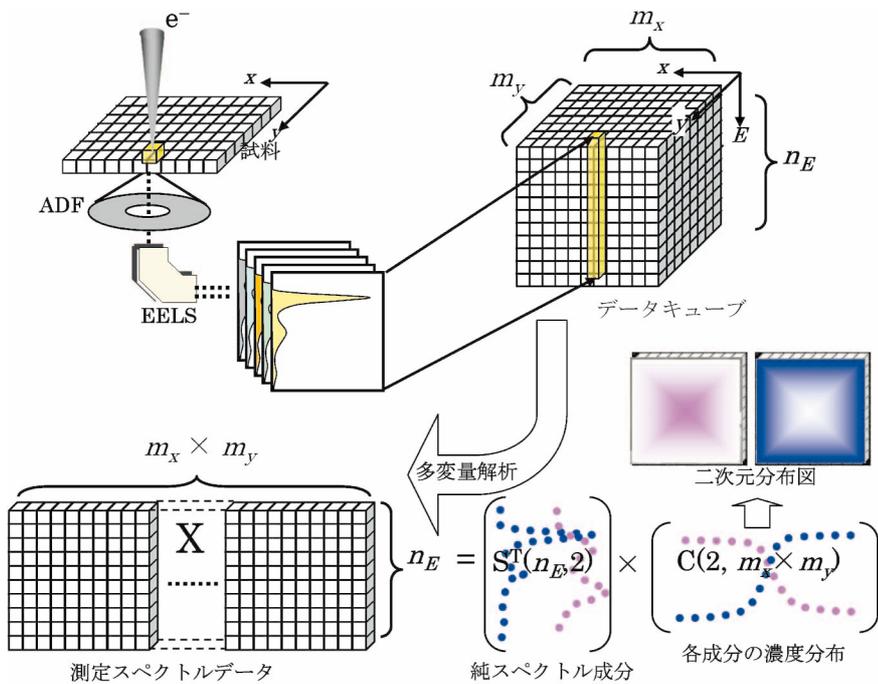


図1 STEM-EELS スペクトラムイメージングによるデータキューブとその多変量解析による状態マッピングの模式図.

イオンの占めるサイト(4面体サイトまたは8面体サイト)と価数によって結晶場分裂幅と3dバンド占有率の違いを反映したピーク強度比を示す. 従来このような価数と占有サイト同定は中性子・放射光による測定を組み合わせる等の大がかりな道具立てが必要であったが, これによって少量の薄膜試料を用意するだけで, 同等のデータ評価が可能となる.

3. 情報抽出法-多変量スペクトル分解と Pixon 法

我々は, 統計学に基づいた数値処理によって, 測定データセットに含まれている情報を「客観的基準によって最大限抽出する」ことを推進している. これによって従来先入観や重なりによって見えていなかった情報に統計学的な根拠と信頼性を評価する指標を与え, 時には測定データに潜んでいる系統誤差などの誤謬, 実験の不備を発見する方法論を与える.

SI法では, スペクトルの任意の特徴を抽出してその空間分布を特定することができる(エネルギーフィルター法)が, もし各領域が単一の相ではなく複数の相または結合状態からなる場合には, 異なるプロファイルを持つスペクトルが重なり合い, 単なるエネルギースリットによる情報抽出では, 必ずしも異なる状態を単独に抽出できない. そこで我々は, SIデータに多変量解析を応用することによって重なり合ったスペクトルを構成成分に分解し, 更にそれぞれの成分の空間マップを作成する手法を開発した⁽⁸⁾.

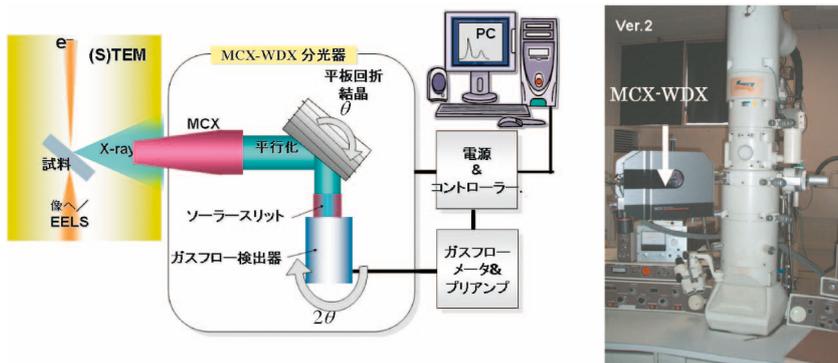


図2 TEM用MCX-WDX分光システムのブロックダイアグラム.

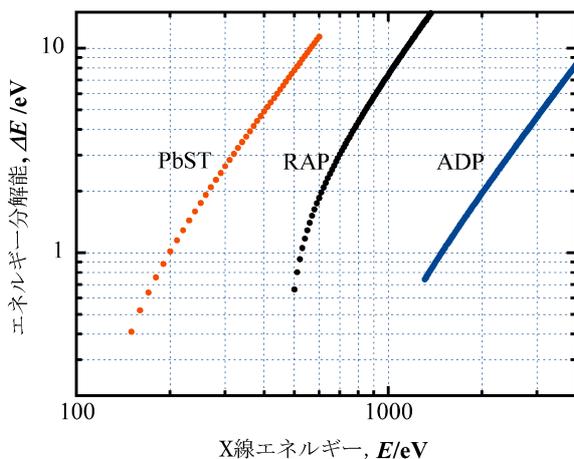


図3 TEM用MCX-WDX分光システムにおける平板回折結晶毎のエネルギー分解能. PbST: ステアリン酸鉛, RPF: 酸性フタル酸ルビジウム, ADP: 二水素リン酸アンモニウム.

図1に既に示したように, SIデータセットは標本点の数に対応する多数のスペクトルデータで構成される. STEM-SIの場合, ROI(Region-of-interest), ステップ幅, 一点のスペクトル取得時間を指定すると後は装置が自動データ収集する. 得られたデータセットはデータキューブと呼ばれ, 空間座標について二次元, スペクトル座標(エネルギー損失, 波長など)について1次元の合計3次元データであるが, 複数の分光法を用いると更に高次元の構造を持つ. 図1下に示すように, データキューブを空間座標について展開すると, 分光法が一種類の場合測定データは n_E チャンネルのスペクトルを標本点の数 $m = m_x \times m_y$ だけ列挙した $n_E \times m$ 次元行列 \mathbf{X} で表され, これは形式的に

$$\mathbf{X} = \mathbf{S}\mathbf{C} + \mathbf{E} \quad (1)$$

という形に表すことができる. \mathbf{S} は純成分スペクトルを各行に持つ行列 \mathbf{S} の転置行列, \mathbf{C} は各標本点における各成分スペクトルの相対濃度値から成る行列である. 行列 \mathbf{E} は残差であるが, 積 $\mathbf{S}\mathbf{C}$ によって正しくデータ \mathbf{X} を表現するこ

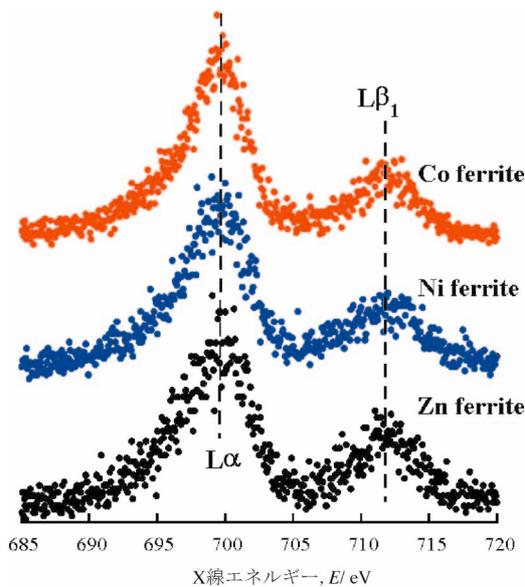


図4 スピネルフェライト (TM)Fe₂O₄ (TM = Zn, Ni, Co) 薄膜から取得した Fe-L 線スペクトル. 各スペクトルの L_{β1}/L_α 強度比は、鉄イオンの価数と占有サイトに依存する.

とができれば、統計ノイズに相当する。もし多数のデータ点において、空間的に独立に強度変化する少数の組のスペクトル成分が含まれていれば、ALS (Alternating least-squares) アルゴリズム⁽⁹⁾と呼ばれる最小二乗フィッティングによって、成分スペクトルと場所毎にランダムに揺らいでいる統計ノイズを分離することができる。求められた C 行列を成分毎に元の二次元座標に再構成表示すると、各成分の濃度マップが得られる。このような一連の手法を MCR (Multivariate curve resolution) または SMCR (Self-modeling curve resolution) という。この手法では、内在する成分の数が既知であるという条件が必要であるが、通常の主成分解析 (PCA)⁽¹⁰⁾ によって求めた独立成分の数から始め、ノイズや系統誤差のみが残差として残る時点まで成分数を一つずつ増やしていけばよい。

PIXON 法は、スペクトル、画像などの測定データから装置関数による deconvolution によってノイズ除去・分解能向上を図るアルゴリズムの一つである⁽¹¹⁾。よく知られている最大エントロピー法 (MEM)⁽¹²⁾ や Richardson-Lucy (RL) 法⁽¹³⁾ に比べ、データカウント数からチャンネル毎の局所情報量を評価し、その情報量に応じてデータに潜む有意な変化を検出しデータ回復を行う点に大きな違いがある。その理論の詳細は文献⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾に譲るが、その威力を示す事例として可視光応答型光触媒として知られている、窒素イオンを打ち込んだルチル型チタニア単結晶の断面 TEM 試料から取得した位置敏感 EELS 測定結果を紹介する⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。図 5(a) に測定の概念図、(b) に CCD スペクトル像から抽出した深さ毎の窒素 K 殻吸収端スペクトルを示す。表面付近の窒素濃度は数原子%程度であるにもかかわらず、窒素の化学状態の深さに対する変化が明確に現れている。

ポストコラム型 EELS 検出器は、外場擾乱に敏感で、スペクトルドリフトが避けられない。我々は分光器制御・デー

タ解析の標準ソフトウェア Digital Micrograph™ 上で、測定中のピークシフトを補正しながら積算するスクリプトプログラムを開発した (サイテーションウェアとして公開)⁽¹⁸⁾。これによって検出器の分解能を落とすことなく長時間の信号積算が可能となり、検出器のチャンネル毎の揺らぎパターンが平滑化された極めて質の高いスペクトル取得が可能となった。当研究室では、上記ソフトウェアを常時併用することで、LaB₆ フィラメントによる熱電子銃においてスペクトル分解能 0.5 eV という高い S/N を保証している。

4. 物性画像診断の実例

ここでは実用材料における STEM-EELS/MCR の応用による物性画像診断例を示す。リチウムイオン二次電池は現在携帯電話のバッテリーだけでなく、ハイパワー用途に実用化が進みつつある。詳細は省くが、正極活物質の一つである LiNiO₂ 層状構造を持つ LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA) 組成の正極において、80°C 充放電サイクル試験に伴う劣化解析を上記の手法で行った⁽¹⁹⁾。試料は、サイクル試験後の電池を解体して正極を取り出し、二次粒子全体が一視野に収まるよう FIB 加工したものである。図 6(a)-(c) に実際に分離された各成分の濃度分布図を、(d) に成分 EELS スペクトルを示す。明確な特徴を持つ酸素 K 殻スペクトルとこれまでに報告されているスペクトルデータから、分離されたスペクトル成分 #1~#3 は、それぞれ元の層状構造相、岩塩構造を持つ劣化相およびリチウム欠損相と解釈することができる。この解釈は一組になっている Co および Ni の L_{2,3} ホワイトライン強度比が示す価数状態と矛盾しない。これによって劣化相が主として電解液と接する二次粒子表面および一次粒子界面に特に局在していることがわかる。

明確な相境界、界面などがある場合、または劣化部がある程度予想できる場合は従来の点分析でも良いが、SI/MCR 法を使うとどこがどのように劣化しているかわからない場合においてもこのような高い空間分解能で物性に結びついた状態マップを一挙に取得することができる。更に強調したいことは、本手法ではリファレンスとなる標準スペクトルが一切必要ないことである。

5. 結 び

紙数制限のためにここでは触れることができなかったが、電子分光法の高度化の一つとして、結晶中の電子定在波 (電子チャネリング) を利用したサイト選択的な電子状態測定も本研究プロジェクトの大きな成果の一つである⁽¹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。

本稿で述べた三つの電子分光法 (EELS, WDX, CL) は、現時点で一つの S/TEM 装置に集約されておらず、残念ながら未だ真の複合電子分光に至っていない。今後 STEM-SI 法においてこれらを同時にデータ収集できるようになると、5次元超データキューブが得られ、これに多変量解析を拡張した multi-way analysis を適用することによって、化学結合・光学物性の相関マップを作成することが可能となり、まさしく「物性画像診断」が実現するであろう。

