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 厳^{*}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㈱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2 TEM用 MCX-WDX 分光システムのブロックダイヤグラム.



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, ADF:二水素リン酸アンモニウム.

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.

1. 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 $n_E \times m$ 二次 元行列 X で表され、これは形式的に

$\mathbf{X} = {}^{\mathrm{t}}\mathbf{S}\mathbf{C} + \mathbf{E}$

という形に表すことができる. 'S は純成分スペクトルを各 行に持つ行列 S の転置行列, 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 E は残 差であるが,積'SC によって正しくデータ X を表現するこ

(1)



図4 スピネルフェライト (TM) Fe_2O_4 (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 $L\beta_1/L\alpha$ 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LiNi08Co015Al005O2(NCA)組成の正 極において、80℃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.



 図5(a) 窒素注入チタニア単結晶の断面 TEM 試料に おける深さ分解 EELS 測定.(b)(a)の CCD スペ クトル像データから PIXON 法による信号回復処 理後に抽出した深さ分解窒素 K-ELNES.図中の 数字は表面からの深さ位置を示す.



図6 リチウムイオン二次電池正極の充放電サイクル試 験後における多変量解析による劣化箇所解析結 果.(a)-(c)スペクトル成分 #1-#3の擬似カラー 分布像.(d)各スペクトル成分のプロファイル.

本稿で紹介した内容は、名古屋大学大学院・工学研究科・ マテリアル理工学専攻・量子エネルギー工学分野・エネルギ ー材料工学講座・極限環境エネルギー材料科学 RG において 行われたものであり、スタッフのみならず多くの大学院生と の努力の結果である.また MCX-WDX システムの開発にお いて、島津製作所㈱・副島啓義博士、北村壽朗氏には多大の ご尽力を頂いた.またスピネルフェライトの試料は、日立金 属㈱・野口伸博士にご提供頂いた. さらにリチウムイオン二 次電池正極材料のSI結果は豊田中央研究所・佐々木厳博 士,右京良雄博士他多数の方々との共同研究の賜である.こ こに心よりの謝意を表したい.

また,本研究は文部科学省特定領域研究「機能元素のナノ 材料科学」(領域番号 474)「複合電子分光による機能元素電 子状態解析」(科学研究費番号 19053004)の一環として行わ れた.

文 献

- (1)巽 一厳:まてりあ, 47(2008), 566-570.
- (2) S. J. Pennycook: Ultramicrosc., 26(1988), 239-248.
- (3) J. Tafto and O. L. Krivanek: Nucl. Instrum. Meth., **194**(1982), 153–158.
- (4) D. A. Muller and J. Silcox: Ultramicrosc., 59(1995), 195–213.
- (5) R. F. Egerton: Ultramicrosc., 107(2007), 575–586.
- (6) T. Tanabe, S. Muto and S. Tohtake: J. Electron Microsc., 51(2002), 311–313.
- (7) M. Terauchi and M. Kawana: Ultramicrosc., 106 (2006), 1069– 1075.
- (8) S. Muto, T. Yoshida and K. Tatsumi: Mater. Trans., **50**(2009), 964–969.
- (9) J-H. Wang, P. K. Hopke, T. M. Hancewicz and S. L. Zhang: Anal. Chim. Acta, 476 (2003) 93–109.
- (10) M. Bosman, M. Watanabe, D. T. L. Alexander and V. J. Keast: Ultramicrosc., **106** (2006), 1024–1032.
- (11) R. C. Puetter, T. R. Gosnell and A. Yahil: Annu. Rev. Astron. Astrophys., 43(2005), 139–194.
- (12) M. H. F. Overwijk and D. Reefman: Micron, **31**(2000), 325– 331.
- (13) Gloter A, Douiri A, Tence M and Colliex C: Ultramicroscopy, **96**(2003), 385–400.
- (14) S. Muto, R. C. Puetter and K. Tatsumi: J. Electron Microsc., 55 (2006), 215–223.
- (15) S. Muto, K. Tatsumi, R. C. Puetter, T. Yoshida, Y. Yamamoto and S. Sasano: J. Electron Microsc., 55 (2006), 225–230.
- (16) T. Yoshida, S. Muto and J. Wakabayashi: Mater. Trans., 48(2007), 2580–2584.
- (17) 武藤俊介, 吉田朋子:表面, 45(2007), 27-38.
- (18) Y. Sasano and S. Muto: J. Electron Microsc., 57 (2008), 149– 158.
- (19) S. Muto, Y. Sasano, K. Tatsumi, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi and Y. Ukyo: J. Electrochem. Soc., 156(2009), A371–A377.
- (20) Y. Yamamoto, K. Tatsumi and S. Muto: Mater. Trans., 48(2007), 2590–2594.
- (21) K. Tatsumi and S. Muto, J. Phys.: Condens. Matter, **21**(2009), 104213(14 pages).



武藤俊介