

多変量スペクトル解析による ナノ物性マッピング

武藤 俊 介*

1. はじめに

物質科学は我々の日常の豊かさと直接結びつく様々な「もの」を作るために、地球上に自然に存在する100種類あまりの元素を組み合わせる無限の可能性を生み出してきた。ナノテクノロジーという言葉が定着した現在では、機能材料と呼ばれる半導体素子などの機器構成部品がダウンサイジングを続け、それに伴って物質科学における測定は、ナノメートルスケールが当たり前になりつつある。中でも透過型(TEM)および走査透過型電子顕微鏡(STEM)による観察・分析は日常的に原子レベルのスケールにまで達している。

これまでTEM分析といえば、薄膜試料の一部、すなわち一つ一つの結晶粒やその界面、表面、転位や積層欠陥および析出物などの格子欠陥を狙ってその組成、構造、物性を測定してきた。しかしデジタル制御技術の進展と共に今や走査型TEM(STEM)に分析電子顕微鏡の重心が移り、集束イオンビーム(FIB)などによって所望の場所から均一な厚みを持った薄膜試料をピックアップする技術と相まって、指定した領域から所定のステップ幅で網羅的に特性X線または電子エネルギー損失(Electron Energy Loss(EEL))などの標準分析スペクトルを自動測定するスペクトラムイメージ(SI)法が開発された⁽¹⁾。例えば数十マイクロメートルの領域をナノメートルステップで数時間走査することによって得られるSIデータは、二次元座標の指標の付いた数万から数十万点のスペクトルデータから成る。このような膨大なデータには測定領域の様々な物性情報が埋め込まれており、必要なスペクトル情報を恣意的に特定の場所からピックアップするだけでなく、データ全体に自動的に含まれている情報を余すことなく

全て抽出するためには従来に無い発想の転換が必要である。

我々は統計学の一分野である多変量解析に注目し、SIデータに含まれている異なる化学状態を反映するスペクトル成分をより分けて抽出し、かつその空間分布を可視化する事を試みてきた⁽²⁾。これは分析化学の一分野として発展してきたケモメトリックス(chemometrics)⁽³⁾と呼ばれる手法の応用である。S/TEM分析の中でも我々は特に電子エネルギー損失分光(Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS)に着目し、重なったスペクトル微細構造を各成分のそれに弁別・復元することで未知の化学状態の解釈とその空間分布可視化を可能にした⁽²⁾。これは単なる元素分布マッピングでは無く、物性として意味のある化学結合状態の空間分布を高い分解能で表示することを意味する。本稿では上記の手法の数学的な基礎とその応用例について紹介をする。

2. 数学的原理

(1) 多変量解析の概念

多変量解析(multivariate analysis)は統計学において最もめざましい成果を挙げている一分野である。元々社会科学において、比較の困難な諸量(例えば人種間もしくは性別間の能力差、等々)からある種の有益な傾向を抽出するために考案されたものである⁽³⁾。

さてある集団に対して複数の項目について測定を行ったとしよう(例えばある学校の N 人の生徒全員の身長、体重、靴のサイズ、腕の長さなどなど全部で m 個の項目(これを変量という))。すると $1\sim N$ 番目までの生徒に対してこれらの測定値を並べた二次元の表ができあがる。さてこの表から何が引き出せるであろうか? 統計学の教えるところによると平均

* 名古屋大学教授; 大学院工学研究科マテリアル理工学専攻(〒464-8603 名古屋市中種区不老町)

Mapping of Physical Properties in Nanometer-scale by Multivariate Spectrum Analysis; Shunsuke Muto (Department of Material, Physics and Energy Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: S/TEM(scanning/transmission electron microscopy), MCR(multivariate curve resolution), EELS(electron energy-loss spectroscopy), chemical state mapping, NMF(nonnegative matrix factorization), PCA(principal component analysis)

2012年5月11日受理

値、分散(標準偏差)を各々の変量に対して計算することができる。さて次に各変量間の関係はどうなっているであろうか? 恐らく身長、体重、靴のサイズ、腕の長さはお互いによく関連しているに違いない。すなわち「大まかには」身長の高い生徒は体重もより重し、靴のサイズも腕の長さも大きいであろう。このような変量間の関係を「正の相関がある」という。そしてその前の「大まかには」という言葉を「どのくらいの」という定量的な言葉「相関係数」で置き換えることができる。これが多変量解析のスタートラインである。

更にデータを詳しく見るためには、 m 個の変量間の関係を m 次元空間に N 個の点としてプロットすることを考えると、これらの点の集合はその変量間の関係によって様々な形、グループを形成することになる。

(2) 主成分解析(principal component analysis; PCA)⁽³⁾⁽⁴⁾

前節でプロットしたデータを図示するために、 $m=2$ の場合を考える。図 1 に示したように各構成員の持つ変量の組は m 次元空間におけるベクトルとして表される。PCA ではこのベクトル空間においてデータの重心(図 1 中の赤丸: 各変量に対する平均値を要素にもつベクトル)を原点として、データ集団の傾向を最も表す互いに直交する複数の主軸ベクトル(図 1 中の赤矢印)を探索する。従って $N \times m$ 行列を特異値分解することによって得られる固有ベクトルがそのデータ集団を代表する「主軸」となり、対応する固有値の大きさがその主軸の長さを反映する。固有値の値が大きいほどその固有ベクトルは、データ集団における主要な「成分」である。このような解析は因子解析(factor analysis: FA)として知られており、特異値分解に基づく上記のような手続きを主成分解析(principal component analysis: PCA)と呼ぶ。

ここで我々の関心事であるスペクトル解析に戻ろう。SI データは多くの座標点(N 個)におけるスペクトルデータの集合である。各スペクトルデータは m チャンネルの強度値

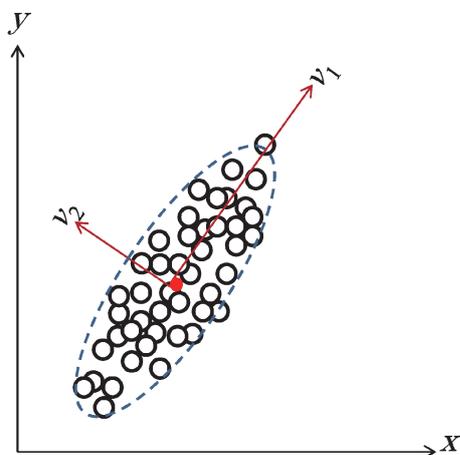


図 1 2 変数の場合のデータ分布の模式図。主成分解析(PCA)によって二つの主軸ベクトル v_1 および v_2 が得られる。

の集まりである。この $N \times m$ 行列 \mathbf{X} を次のように特異値分解することができる:

$$\mathbf{X} = \mathbf{U}\mathbf{L}^{1/2}\mathbf{V}^T \quad (1)$$

ここで行列 \mathbf{U} および \mathbf{V} はそれぞれ $m \times m$, $N \times N$ 直交行列で、 \mathbf{L} は固有値が降幕の順に並べられた対角行列である(上付き T は行列の転置を表す)。PCA では固有値の大きい順に有意なもののみを残してデータ行列 \mathbf{X} を

$$\mathbf{X} \approx \mathbf{R}_p \mathbf{V}_p^T \quad (2)$$

と近似する。ただし

$$\mathbf{R}_p = (\mathbf{U}\mathbf{L}^{1/2})_p. \quad (3)$$

下付添え字の p は、行列の p 列目までを残したことを示し、 \mathbf{V}_p の各列は対応する固有値の固有ベクトル(主軸)で、多変量解析ではローディングと呼ぶ。また行列 \mathbf{R}_p は測定スペクトル行列 \mathbf{X} のローディングによる展開係数となっており、スコアと呼ばれる。ローディングおよびスコアはデータの持つ統計的重要度を抽出したものであるが、たとえばローディングは解釈可能なスペクトルでは無く、原則として物理的・化学的意味は無い。実際固有ベクトルの要素は平均からのずれとして負の値も許されるが、スペクトル強度は本来正の値しか持たない。そこで主軸変換によって向きを変えてしまったローディングベクトルを物理的に意味のあるスペクトル座標に変換することで、各主軸ベクトルを現実の意味ある成分スペクトルに変換することが期待される。これについては後で具体例を挙げて述べる。

(3) Alternating least squares (ALS)法による多変量スペクトル分解(MCR)⁽⁵⁾

SI では各点からのスペクトルは、一般にそこに存在する状態(相)の濃度に応じて重みづけられた成分スペクトルの一次結合で表される。一つのスペクトルがエネルギー E の関数として m チャンネルの数値列で表されるとすると、 i 番目の座標位置から測定されるスペクトル \mathbf{S}_i は次のように表される:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_i(E_j; j=1, 2, \dots, m) \\ = \sum_k^p c_{i,k} \mathbf{s}_k(E_j; j=1, 2, \dots, m), i=1, 2, \dots, N \end{aligned} \quad (4)$$

右辺の $\mathbf{s}_k(E)$ は測定領域に存在する p 種類の成分相内の k 番目の純スペクトル、 $c_{i,k}$ はその成分の場所 i における相対濃度である。これらのデータをすべての場所に対してまとめると、形式的に行列表示となり、

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}\mathbf{S}^T + \mathbf{E} \quad (5)$$

と書くことができる。ここで \mathbf{X} は N 個の測定スペクトルデータを並べたもの、 \mathbf{E} はデータに含まれる統計ノイズである。式(4)は、Lambert-Beer 則と呼ばれる吸収分光法の基本の拡張である⁽⁶⁾。このときも特定の数学的手続きによって純成分スペクトル $\mathbf{s}_k(E)$ を各列に持つ行列 \mathbf{S} とその相対濃度 $c_{i,k}$ を要素とする行列 \mathbf{C} 、および場所毎にランダムに揺らいでいる統計ノイズ \mathbf{E} とを分離することができるならば、求められた \mathbf{C} 行列を成分毎(列ごと)に元の二次元座標に再構成表示することによって、各成分の空間濃度分布が得られ

る．このような手続きを multivariate curve resolution (MCR) または self-modeling curve resolution (SMCR) と呼ぶ⁽⁵⁾⁽⁷⁾．

簡単な例から基本概念を説明しよう．まず純スペクトル $\mathbf{s}_k(E)$ はこれ以上成分に分割できないので，多変量空間では必ず $a\mathbf{s}_k(E)$ (a はスカラー定数) の形で表される．これは成分相の割合(濃度)が変わってもスペクトルの形(プロファイル)は変わらずにスペクトル強度(スカラー定数 a) だけが変わることに相当する．従って純スペクトルは多変量空間で定数倍を意味する原点を通る線上を動く．前節の PCA によって算出されたローディングベクトルは座標変換によって向きを変えているので，これらを何らかの方法で純スペクトルに相当する方向に回転させることができれば，行列 \mathbf{V} が \mathbf{S} に， \mathbf{R}_p が \mathbf{C} に対応してスペクトル分解が達成される⁽⁷⁾．このような回転行列を探索する研究は非常に多いが，今ではこの問題を一般的に解決する「銀の弾丸」は存在しないことが通説となっている．そこで PCA とそのローディングの回転操作とは全く異なる処方箋に我々は従うことにする．

物理的な要請から式(5)を構成する行列の要素はすべて非負(負の濃度やスペクトルは存在しない)なので，ここでの数学的な手続きは，与えられた行列 \mathbf{X} に対して次の式(6)で表される汎関数 $f(\mathbf{C}, \mathbf{S})$ を最小にする行列解 \mathbf{C}, \mathbf{S} を探索する nonnegative matrix factorization (NMF) 問題と呼ばれることがある⁽⁸⁾：

$$f(\mathbf{C}, \mathbf{S}) = \frac{1}{2} \|\mathbf{X} - \mathbf{CS}^T\|_F^2 \quad (6)$$

$\|\cdot\|_F$ はフロベニウスノルム(行列 \cdot の要素の二乗和の平方根)を表す．NMF 問題を解く様々なアルゴリズムがこれまでに発表されているが，シンプルで速やかに収束する alternating least squares (ALS) アルゴリズムを我々は採用している．これは個別の問題に対して付加的条件を課するための柔軟性が高いことが特徴である．ALS アルゴリズムは基本的に次のように表される⁽⁸⁾：

```

C = rand(N, p); %initialize C as random dense matrix
for i = 1: maxiter
    Solve for S in matrix equation CTCST = CTX.
    Set all negative elements in S to 0.
    Solve for C in matrix equation STSCT = STXT.
    Set all negative elements in C to 0.
end

```

ここで変数 maxiter は繰り返しの回数である．for-end ループ内の行列方程式は最小二乗フィットと等価であり，行列 \mathbf{C}, \mathbf{S} の妥協解を求めている．そこで現れる負の値を強制的にゼロに置き換えて回帰計算を繰り返し，すべての行列要素が非負になるように収束させることが ALS によるスペクトル分解のエッセンスである．

3. MCR(NMF)-ALS の問題点

MCR-ALS 法では変数 maxiter および成分数 p を個別の

場合に対して半経験的にあらかじめ決めなければならない．この独立成分の推定は FA の主題であり，固有値解析に基づいた行列 \mathbf{X} の rank 推定と等価である⁽³⁾⁽⁴⁾．2(2)節の PCA において，特異値の大きなものほどデータの持つ広がりを代表する成分なので(これに対し固有値の小さい成分はノイズばかりの情報になる)，一つの基準として特異値を大きい順番にプロットしたとき特異値が激減する直前までを有意な成分の数と考える．しかし有意な成分であっても濃度が小さいと同様に特異値の値が小さくなるので，どこまでを有意と取るかは任意性が残る．経験則として Malinowski の IND 関数 (factor indicator function)⁽⁹⁾：

$$\text{IND}_r = \frac{\text{RE}_r}{(n-r)^2} \quad (7)$$

$$\text{RE}_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=r+1}^n \lambda_i}{m(n-r)}} \quad (8)$$

を用いる事がある．ここで n は測定スペクトルの数， m はスペクトルのチャンネル数， λ_i は行列 \mathbf{X} の特異値である．IND 関数を成分因子の数 r の関数としてプロットすると最適な成分数のところで極小値を示すことになっている．具体例について次節で触れる．

また NMF 解は常に局所解である．なぜなら式(5)はノイズを無視すると任意のゼロで無い正則行列 \mathbf{T} に対して

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}_{\text{old}}\mathbf{S}_{\text{old}}^T = (\mathbf{C}_{\text{old}}\mathbf{T})(\mathbf{T}^{-1}\mathbf{S}_{\text{old}}^T) = \mathbf{C}_{\text{new}}\mathbf{S}_{\text{new}}^T \quad (9)$$

のように変形可能であるため，無限通りの分解可能性を持つからである⁽¹⁰⁾． \mathbf{S} を構成する各列ベクトル(純スペクトル)を規格化することで，行列 \mathbf{C} が物理的にスペクトル成分の相対濃度を表す．すると行列 \mathbf{T} は多変量空間における広義の座標回転を表す⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾．厳密には測定データには統計ノイズ \mathbf{E} が含まれるため，ノイズレベル ε に応じて

$$\varepsilon > \|\mathbf{X} - \mathbf{C}_{\text{old}}\mathbf{S}_{\text{old}}^T\| \geq \|\mathbf{X} - (\mathbf{C}_{\text{old}}\mathbf{T})(\mathbf{T}^{-1}\mathbf{S}_{\text{old}}^T)\| = \|\mathbf{X} - \mathbf{C}_{\text{new}}\mathbf{S}_{\text{new}}^T\| \quad (10)$$

を満たす行列 \mathbf{T} をすべて探索することで，有効解の範囲を表示することができる．MCR 法の最近の10年間は，この問題を解決する試みの絶え間ない努力の歴史といっても過言ではなく⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾，ここで関連文献をすべて網羅することすら著者の能力を超える．しかしやはり銀の弾丸は見つかっていない．

測定データは単なる数値列では無く物理・化学的に意味をもつスペクトルデータである．すなわちその内在する性質によって，非負条件の他に様々な付加的拘束条件(例えば closure(成分濃度の和が一定)，unimodality(スペクトル形状がただ一つの極値を持つ)，selectivity(特定の場所では決まった成分一種類が存在する)など)を課することができる⁽¹³⁾．このような拘束条件を ALS フィットの中に組み込むことで，局所解の中で指定した条件を持つ解へと収束することを促す．

また特に EELS に対する MCR の応用において，次のような問題が生じることがわかっている：実験スペクトルが図 2(a)にあるような A, B 二つのスペクトル成分の一次結合で

あるとする．一方のスペクトル A の範囲が，他方 B の両側に広がったプロファイルを持っているとき，MCR-ALS アルゴリズムは混合スペクトルを A と B に正しく分解せず，図 2(b) に示すように B と $B - kA$ (k は任意定数) という二つのスペクトル成分に分解する傾向がある．これは共通部分の強度をどちらのスペクトル成分に割り当てるか任意性を持つ一方，図に示したように互いに排他的な強度分布へと収束する傾向を持つからである⁽¹⁴⁾．このような場合にスペクトル強度の大きく落ち込んだ部分に unimodality 拘束を課することで正しい分解へバイアスをかけることが可能である⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾．例として AlH_3 単結晶粒子を熱分解して生成された酸化アルミニウム(アルミナ)層で被覆された金属アルミニウム粒子⁽¹⁷⁾の low-loss スペクトル領域を使う．図 3(a) に HAADF-STEM 像を示す．緑破線に沿って電子プローブを

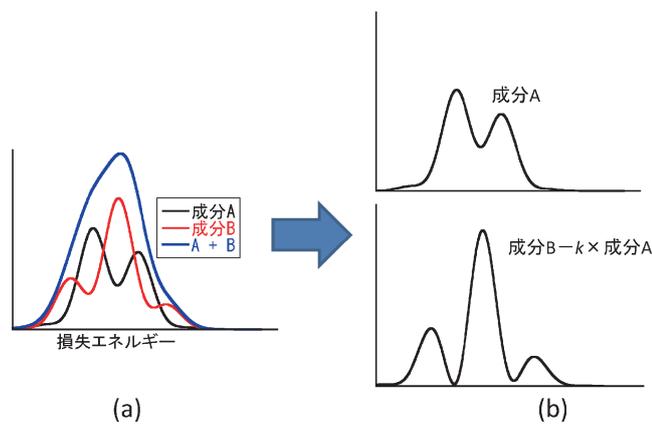


図 2 実験スペクトルが(a)のように成分の一つが他方を囲むような範囲にわたる場合，(b)のように範囲の狭い方の成分と二つの差スペクトルとに分解される傾向がある．

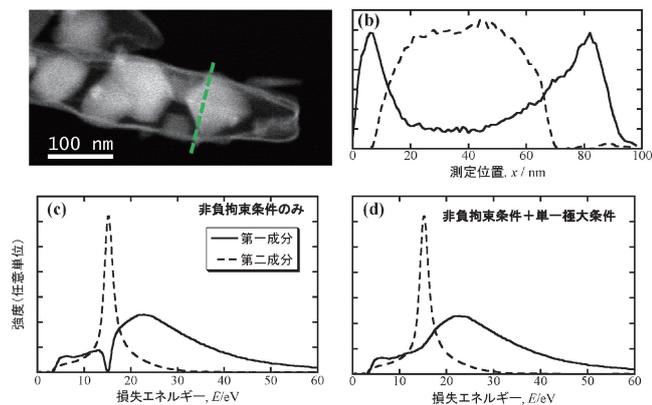


図 3 図 2 に示したスペクトル分解例．(a) AlH_3 を熱分解した後に生成されるアルミナ層被覆金属アルミニウム粒子．緑破線に沿って STEM-EELS-SI データ取得を行った．(b) 二成分 NMF-ALS フィットによる二成分の相対濃度分布．(c) 非負拘束条件のみを課した場合の成分スペクトル．(d) 更に 10–25 eV の範囲に単一極大(unimodality)拘束を課した結果．

ステップ幅 1.3 nm で走査して SI データを取得し，Fourier-log deconvolution⁽¹⁸⁾によって弾性散乱ピーク(ゼロロス)と多重散乱を除去した．

図 3(b)–(d) に従来の MCR-ALS および 10–25 eV の範囲に unimodality 拘束を課した場合の 2 成分スペクトル分解結果を示す．図 3(b) に示した各成分の空間分布から実線がアルミナ被覆膜，破線が金属アルミニウム粒子であることがわかる．non-negativity 条件のみ課した場合(図 3(c))ではアルミナのスペクトルプロファイルは金属アルミニウムのプラズモンピーク位置で落ち込んでおり正しく分解されていないことがわかる．これに対して unimodality 拘束を課した場合(図 3(d))では酸化アルミ被覆膜のプラズモンスペクトルがほぼ正しく分離できている．スペクトルプロファイルが正しく補正されることによって空間分布表示の精度も向上する．

4. STEM-EELS-SI への MCR の応用

(1) 物性画像診断の概念⁽²⁾

MCR 法は S/TEM 分光だけでなく赤外吸収分光 (FTIR)⁽¹⁹⁾，飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS)⁽²⁰⁾，顕微ラマン分光⁽²¹⁾等々に広く適用されている．これらはそれぞれスペクトル形状やバックグラウンド処理に違いがあるために，成分分離をするための個々の特徴に応じた効果的な拘束条件をそれぞれ設定することが重要である．これによって前節で導入した回転行列 T をできる限り限定することになる．

エネルギー分散特性 X 線 (EDX) 分析や TOF-SIMS スペクトルではピーク位置とその強度が主な情報を担っていることに対し，EELS ではこれらのパラメータに加え，スペクトル形状(微細構造)に重要な情報が含まれている．前者では PCA 解析によって平均組成像を基準とした主軸ベクトルの空間分布表示によって微量成分の検出とその解釈を企図する．最近 TEM 分析の分野で広く使われるようになった PCA を基本とする商用の MSA パッケージはこのような考え方に基づいている⁽²²⁾⁽²³⁾．しかし EELS における内殻励起スペクトル微細構造 (ELNES) を既知の標準物質や第一原理計算による予測スペクトルと比較議論するためには，2(2)節で述べたようにスペクトルの形を物理化学的に意味の無いプロファイルに変えてしまう可能性のある PCA を採用することができない．次節では具体的な電子分光データに PCA および MCR-ALS 法を適用してその特徴を比較する．

図 4 に STEM-EELS による SI データから前節で述べた多変量解析によって物性マッピングを行う手順の模式図を示す⁽²⁾．元の測定データは試料上の位置座標 (x, y) とスペクトルの横軸であるエネルギー(検出器チャンネル No.)を変数として持つ三次元構造であるため datacube と呼ばれる．同時に同じ場所で取得される複数の分光スペクトルがある場合は，スペクトルを直列に並べれば良い．datacube を位置座標に対して展開した行列 X に多変量解析を適用し，得られた純スペクトルと標準物質スペクトルまたは第一原理計算で

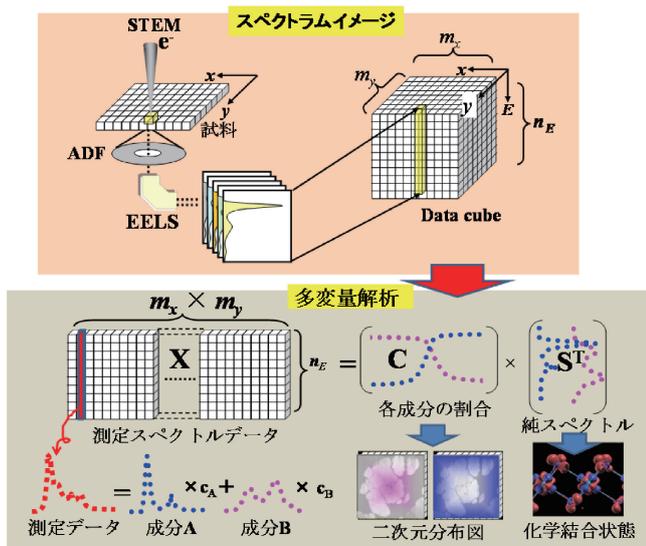


図4 STEM-EELS法による「物性画像診断」の模式図。

予測されるスペクトル形状と比較することでそこに存在する化学状態を特定し、濃度行列の各行ベクトルの要素を元の二次元座標の配列に強度をとってプロットするとその成分の空間分布図が得られることになる。我々はこの一連の手続きを「物性画像診断」と名付けている⁽²⁾⁽²⁴⁾。

(2) 半導体素子のSTEM-EELSによる化学状態マッピング

モデル解析例としてFIB法でサンプリングした半導体メモリ素子の断面試料にPCAおよびMCR法を適用した例を示す(図5に環状暗視野STEM(ADF-STEM)像を示す)。このデータは一ステップ5nmで128×93画素から成り、各点から0.1eV/チャンネルで弾性散乱ピーク(ゼロロスピーク:ZLP)を含めてEELSを取得した。得られたデータキューブに対して、Fourier-log法で多重散乱除去後にバックグラウンドを冪乗関数でフィットして差し引き、シリコンのL_{2,3}吸収端ELNESを取り出した。まずこのデータに含まれる独立な成分の数を評価するために、このデータに対するIND関数と特異値を成分数に対してプロットした(図6)。このデータに含まれる独立な成分数は4と予測される。そこで4成分のPCAとNMF-ALSアルゴリズムを適用した結果をそれぞれ図7, 8に示す。PCAでは特異値の大きい順に成分分解されるので、第一成分は平均スペクトルに対応する。第二から第四成分はそれぞれ何らかの傾向を表すはずであるが、スペクトル形状からそれが物理的に何であるかを解釈することができない。一方NMF-ALSによる結果は明瞭である。そのスペクトル形状は上からSiO₂, Si, SiN(Si₃N₄)の標準スペクトル(紙数制限のため割愛)と見事に一致する。またそれぞれの空間分布も各成分が二種類の絶縁膜とSi基板であることを示している。第四成分はシリコン基板部分に比較的強い分布を持つが、データ全体に対する寄与割合はおよそ10%である。スペクトルプロファイルとしては高エネルギー側に強度増加の傾向があるので、試料厚さによる多重

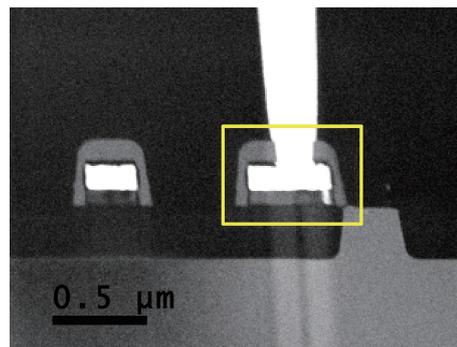


図5 半導体メモリ素子の断面ADF-STEM像。図中の黄枠内においてSTEMEELS-SIデータを取得した。

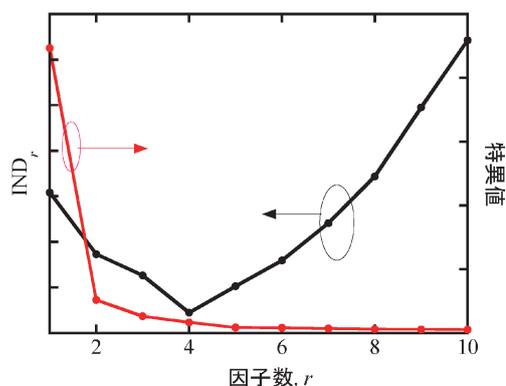


図6 STEM-EELS-SIデータに関するIND関数(黒実線)および特異値(赤実線)のプロット。

散乱成分と推測される。ここではnon-negativity条件以外の拘束を課しておらず、何の先験的データも用いていないことにご注目頂きたい。

(3) 白色発光を示す炭酸化シリコンナノ構造

前節の例では比較的相境界が明確で、スペクトル解釈も単純であるので、MCRの必要性を感じないかも知れない。そこで実際の解析例として、非晶質で構成されたナノ構造への応用を紹介する。このようなナノ構造は準安定なため明確な相境界が無く、投影方向に対して必ず構造の重なり合いが生じ、構造対称性が崩れているためスペクトル変化も微妙である。

図9に炭化/酸化処理したポーラスシリコンのエネルギーフィルター断面TEM像を示す。ここでは紙数の制限のため詳細を省くが、陽極酸化したシリコンウェハをアセチレン雰囲気下で熱処理した後、水蒸気雰囲気中で酸化処理を行うとこのようなナノ構造が形成される⁽²⁵⁾。このナノ構造は紫外線照射すると太陽光スペクトルのような白色光を発する。図9に示したエネルギーフィルター像から、陽極酸化して形成されたナノポア内部に非晶質カーボンが堆積し、酸化処理によってシリコン全体はシリカガラス(SiO₂)に変化する。陽極

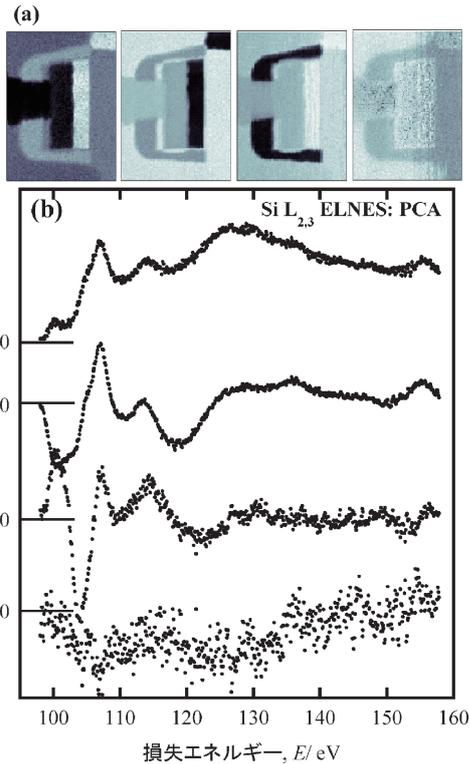


図7 PCA 処理結果. (a) 成分毎の空間分布マップ. 左から順に第一から第四成分. (b) 成分スペクトル. 上から順に第一から第四成分. 見やすいように縦にずらしてある.

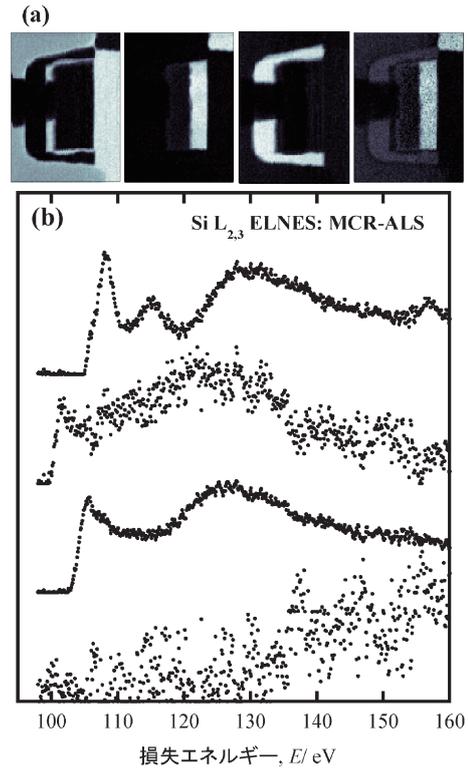


図8 NMF-ALS 法の適用結果. その他は図7と同様.

酸化条件によるポアサイズおよび炭化/酸化温度を制御することで白色光のスペクトルが変化し、黄白色から緑白色への演色性を制御することができる⁽²⁶⁾. このように希土類のような発光賦活元素を一切使わず、クラーク数の高い地球上に豊富に存在する元素のみで構成され、かつ容易に大量生産できる白色蛍光材料として有望であるが、実用化のための発光強度の改善や経時劣化抑制のためには詳細な化学状態分布の分析が不可欠である⁽²⁷⁾. ここでは比較のために強い白色光発光を示す試料 A とそれを更に酸素雰囲気中で600°C 30分加熱した試料 B を比較する. 試料 B では特にスペクトルの黄色領域の強度が著しく減少する⁽²⁸⁾. 0.2 nm の小さいプローブ径を用いて 0.5 nm 間隔で試料断面を走査し、Si L_{2,3} および C K スペクトルを含む EELS スペクトラムイメージを取得し、MCR 法の適用を行った. 前節で述べた特異値分解および IND 関数プロットからデータキューブに含まれる独立成分数はいずれの試料も 3 である. 分離されたスペクトル成分を見ると、シリカマトリックス(成分 1)とポアを埋めている非晶質カーボン(成分 2)の他に、シリコンとカーボンを含む第 3 成分が共通して分離されている. 強い白光を示す試料 A (図10)ではこの第 3 成分がシリカマトリックス内とシリカ/非晶質カーボン界面に 1 nm 以下の非常に小さいスケールで分布していることが見られる. 各成分の化学種の比較解釈のために、Si, C, O を含む代表的な物質の Si L_{2,3} および C K ELNES を図11に示す. Si-O_x (x=1-4) 結合に特

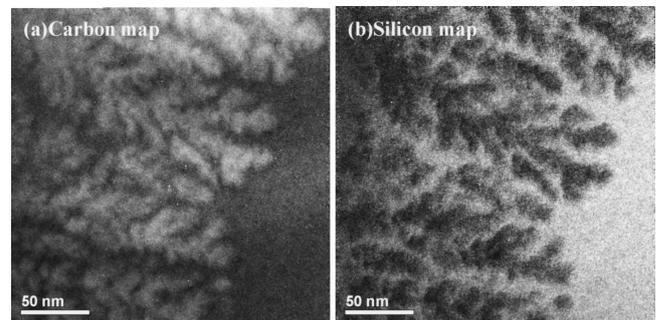


図9 紫外線励起によって白色発光する炭化/酸化ポーラスシリカの断面エネルギーフィルター TEM 像. (a) C K 吸収端によるカーボン分布像. (b) Si L_{2,3} 吸収端によるシリコン分布像.

有の Si L_{2,3} 吸収端(成分 1)に現れる二本のピーク強度比が通常の SiO₂ に比べ相対的に低エネルギー側のピーク強度が小さい. これに対して酸化処理によって発光強度が減少した試料 B (図12)では第 3 成分がクラスター化して分布しており、更に先ほどの SiO_x 結合特有の Si L_{2,3} のピーク強度比は SiO₂ のそれに近くなっている. 第 3 成分はそのピーク形状から Si-C 結合に由来し、またピーク強度比は Si-O_x の x に正の相関を持つことが知られている. 以上から白色発光試料の熱処理によって(1)シリカマトリックスの不飽和結合が酸化され、(2)Si-C 結合を持つ原子クラスターサイズが数 nm 以上に成長している、という特徴を持っていることがわかる.

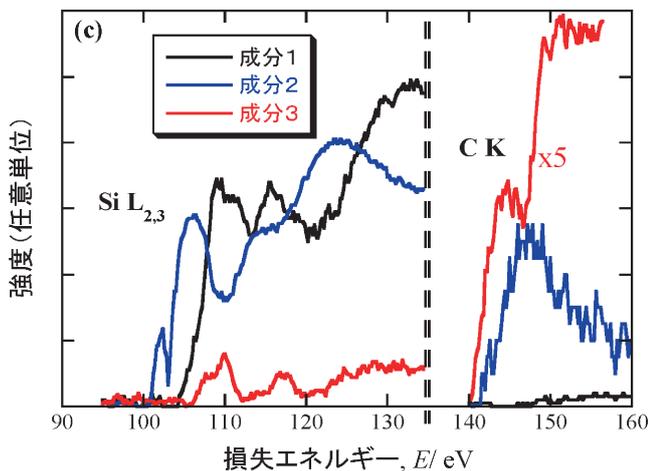
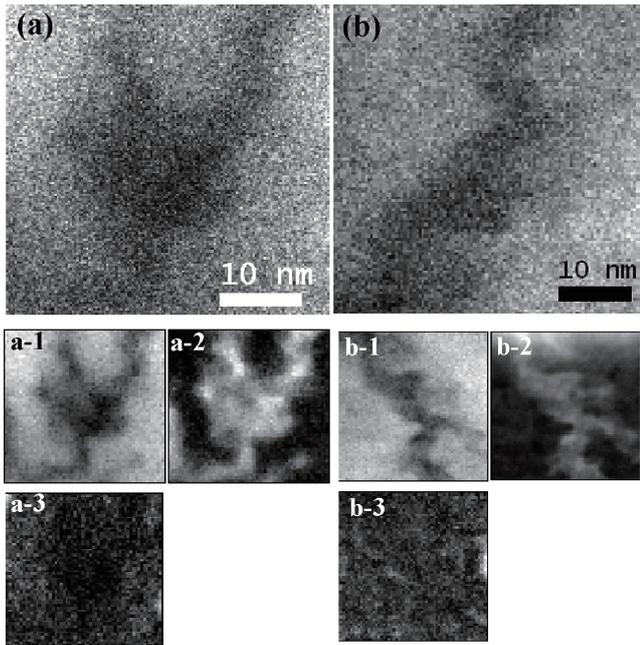


図10 白色発光炭化/酸化ポラスシリコン(試料A)の三成分NMF-ALS法による解析結果。(a), (b)は同じ試料の異なる場所のADF-ATEM像, a1-a3およびb1-b3はそれぞれの場所の成分空間分布マップ。(c)は分離された成分スペクトル。成分3にはSiもわずかに含まれているが実際にはノイズレベルである。

5. おわりに

本稿ではMCR法の基礎を概観し、その分光イメージデータへの応用を紹介した。我々はこれまでこの手法をリチウムイオン電池正極の劣化解析⁽¹⁴⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾およびリチウムの化学状態分析⁽³¹⁾、可視光応答光触媒の添加元素化学状態マッピング⁽³²⁾⁽³³⁾、強相関物質遷移金属元素の原子サイト選択的な電子状態⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾および結晶場変化の測定⁽³⁶⁾などに有効に適用して、従来不可分であったスペクトル成分の分離に成功してきた。また最近では電子線を使った磁気円二色性のナノ領

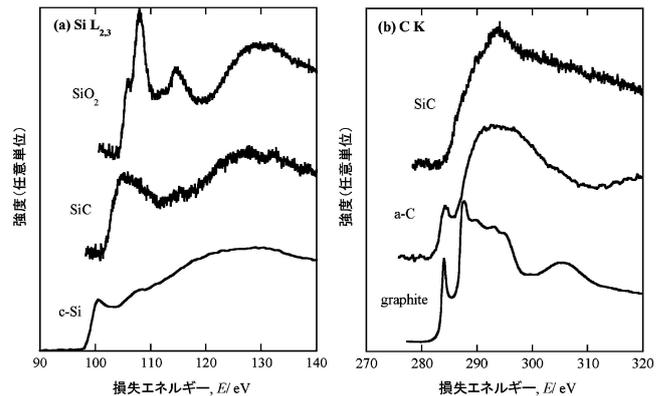


図11 標準物質から取得したEELSスペクトル。(a) Si L_{2,3} ELNES。(b) C K ELNES。

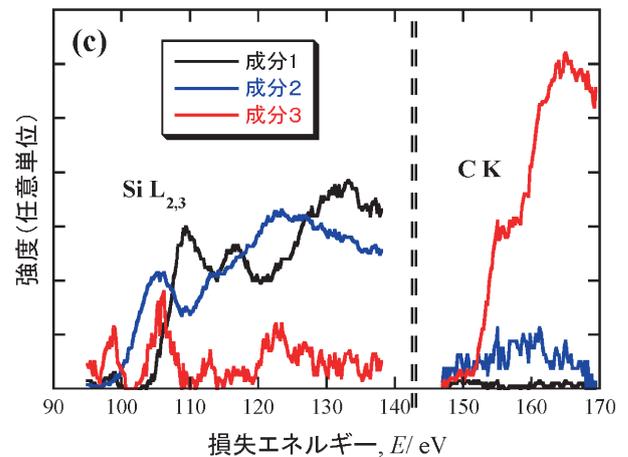
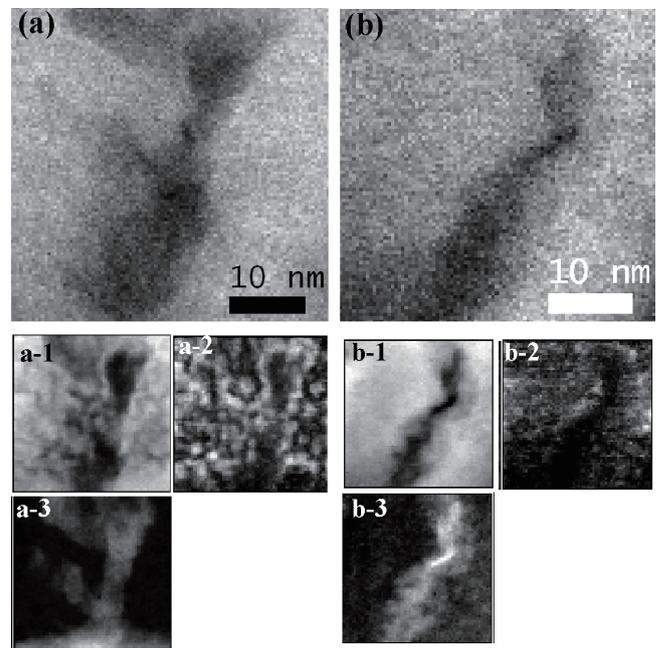


図12 図10の試料を600°C 30分の熱処理をした試料BのNMF-ALS解析結果。

