

## トピック4

# 電子チャネリング効果を利用した結晶材料定量分析法の現状

大塚真弘\* 武藤俊介\*\*

### 1. はじめに

収差補正技術の発展とその広い普及により、(走査)透過電子顕微鏡((S)TEM)と付随分光手法による原子コラム毎を直視した元素/電子状態マッピングはもはや当たり前に行われつつある。その成果は目覚ましく、材料物性を制御する添加不純物元素などの機能性元素や格子欠陥の位置、構造、組成、電子状態がまさしく「絵」として示されている<sup>(1)(2)</sup>。

しかし、このような結晶学的サイトを識別した「サイト選択的分析」は収差補正 STEM の専売特許ではない。プローブサイズを原子レベルまで縮小せずとも、強い回折効果により入射電子が結晶中で形成する定在波を特定のサイトを強調するプローブとして活用することでサイト毎の物性情報を計測することができ、これは Atom Location by CHanneling-Enhanced MIcroanalysis (ALCEHMI)法<sup>(3)</sup>として知られている。本手法は原子コラム像のような直感的な「絵」を示さないため分光学的解釈を要するが、収差補正機を必要とせず、原子コラム直視分析と較べて試料厚みや結晶方位などの実験条件に対する制約も少なく、比較的簡単に定量解析が可能であるといった多数の利点がある。従って、目的に応じて両者を上手く使い分けることは非常に有益である。

そこで本稿では、これから ALCEHMI 法を使われる研究者を対象として、その基本原理や実験・解析の流れ、最近の解析事例について、近年の高角度分解能測定手法<sup>(4)(5)</sup>に絞って簡単に紹介する。(詳細な内容については筆者らのレビュー論文<sup>(6)</sup>などをご参照頂きたい。)

### 2. ALCEHMI 法の基本原理とその発展

#### (1) 電子チャネリング効果を活用したサイト選択的分析

結晶に入射した高速電子は周期的結晶ポテンシャルによりいくつかの電子定在波(ブロッホ波)に分枝する。各々のブ

ッホ波は異なる結晶学的サイトに局在した電子密度分布を持ち、それらの励起確率は入射角度に依存して互いに変化する。その結果、電子線は入射方向の変動(ビームロッキング)に対して様々なサイトを代わる代わる強調して伝播する。これを電子チャネリング効果と呼ぶ<sup>(6)-(8)</sup>。

ALCEHMI 法のポイントは、STEM のように収束電子線で分析領域を制限するのではなく、平行性の高い電子線とそれにより生ずる電子チャネリング効果をプローブとして活用し、**図1(a)**のようにエネルギー分散 X 線分光(EDX)や電子エネルギー損失分光(EELS)などの分光手法でサイト毎の物性情報を取り出すことにある。

#### (2) 高角度分解能測定手法への拡張

装置の自動化に伴い、ALCEHMI 法はビームロッキングに対して高角度分解能でスペクトル収集を行う定量性の高い手法へと発展し、EDX、EELS を用いる場合をそれぞれ高角度分解能電子チャネリング X 線/電子分光(HARECX/S/HARECES)法<sup>(4)(5)</sup>と呼ぶようになった。

この高角度分解能測定において取得される内殻電子励起過程に伴う信号強度を入射角度の関数として表示すると、**図1(b)**のようなイオン化チャネリング図形(Ionization channeling pattern; ICP)が得られる。この ICP の模様対称性や強度から着目原子周辺の対称性はもちろん原子位置、濃度などを読み解くことができる。

### 3. ビームロッキング分光の実験配置

HARECX/ES 実験では、**図2(a)**の光線図に示すように、平行照射に近い電子線を試料上の一点(ピポットポイント)に固定したまま動径および方位角方向にその入射角度を振り、それに同期して EDX や EELS スペクトルを収集する。筆者らが用いている日本電子製 JEM-2100 (S)TEM のようにロッキングモード(オプション)が STEM 機能に搭載されている装置であれば、通常の STEM スペクトラムイメ

\* 名古屋大学大学院工学研究科物質科学専攻; 助教(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

\*\* 名古屋大学未来材料・システム研究所高度計測技術実践センター; 教授

Recent Development of Quantitative Microanalysis Method Based on Electron Channeling Effects in Crystalline Materials; Masahiro Ohtsuka\* and Shunsuke Muto\*\* (\*Department of Materials Physics, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya. \*\*Advanced Measurement Technology Center, Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: (scanning) transmission electron microscopy, electron channeling, site-selective analysis, beam-rocking, atom-location by channeling-enhanced microanalysis, high-angular resolution electron channeling X-ray/electron spectroscopy

2018年8月23日受理[doi:10.2320/materia.58.73]

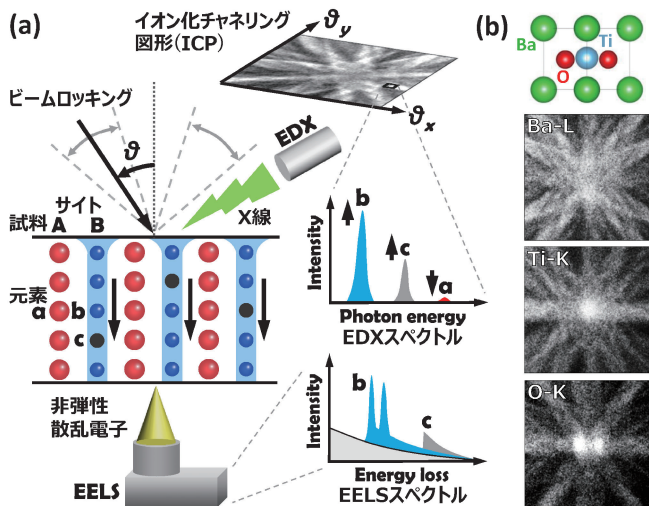


図1 (a)電子チャネリング効果を用いたサイト選択的分析手法(ALCHEMI法)の概念図。入射電子がサイトBを選択的に伝播するチャネリング条件を選んだ場合、EDXおよびEELSスペクトル上でサイトBを占有する元素bおよびcに由来する特性X線および内殻吸収端がそれぞれ強調して観測される。(b)ペロブスカイト型BaTiO<sub>3</sub>から収集されたX線イオン化チャネリング図形(ICP)。

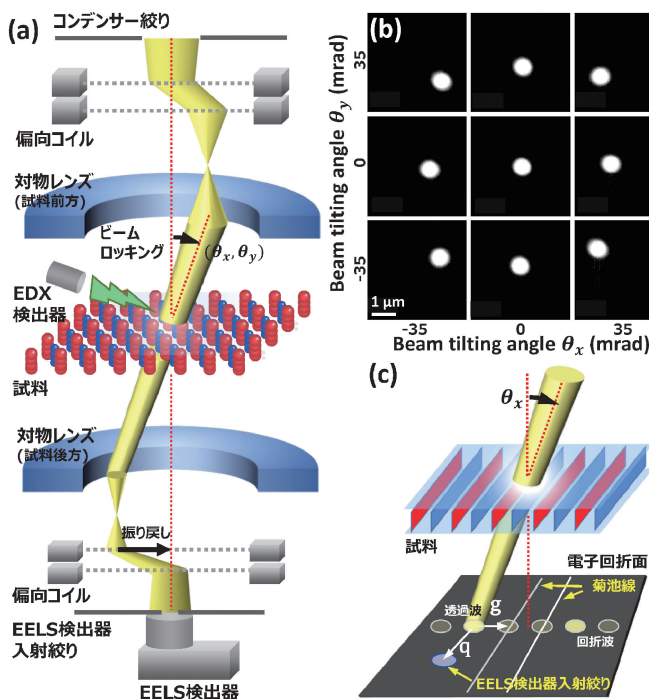


図2 (a) HARECX および HARECES 実験における光線図。(b) 収差補正を行わない場合のピボットポイントのずれの様子。(c) HARECES 実験の場合の EELS 検出器入射位置と回折条件に関する実験配置。

ージングの要領で測定が可能である。ロッキングモードを持たない装置であっても、デジタル化された装置であればスクリプトプログラムによる偏向コイルや分光器の制御によって同様の測定が可能である(Gatan DigitalMicrograph (DM)スクリプト<sup>(9)</sup>やFEI TIAスクリプト<sup>(10)</sup>)。ピボットポイント

の固定は偏向コイルの運動比によって調整するが、対物レンズの収差に起因した非線形な位置のずれを完全に補正することは難しい(図2(b))。そのため、小さなプローブを用いて微小領域の測定を行う場合には、収差補正機能を有したビーム制御プラグインQED(有限会社HREM Research製)を用いるとよい<sup>(11)(12)</sup>。

HARECX 実験に対して、HARECES 実験の場合は試料下側の電子線の経路も制御する必要がある。それは、図2(c)のようにビームロッキングに対する透過波の移動に連動して、一定の運動量移送ベクトルとなる位置にEELS検出器入射位置を置く必要があるためである<sup>(13)-(15)</sup>。これには図2(a)に示したように試料下側でビームを振り戻すことで対応する。筆者らの場合はDMスクリプトやQEDプラグインを用いてこの制御を行っている。

以上のようなビーム制御と合わせて、入射電子線の平行度も重要なパラメータである。結晶構造にも依存するが、加速電圧200kVにおいて収束角は2mrad以下に抑えた方がよい。

#### 4. 各種実験とデータ解析の流れ

##### (1) HARECX 法

HARECX 実験においては、異なる結晶学的サイトを識別できるように、着目する結晶学的サイトが異なる原子面または原子コラムとして分離して観察できる結晶方位(低次元帯軸でも系統反射励起条件でも構わない)を選択し、その近傍でビームロッキングを行いながらEDXスペクトラムマッピングを行えばよい。

##### (a) 統計的ALCHEMI法

置換型不純物元素のサイト占有率と濃度の算出には、理論計算などの煩雑な処理を要さない以下の簡単な回帰分析が有効である。同一サイトを占有する元素は互いに類似したICPを示す性質があり、つまりは不純物元素*x*のX線強度*I<sub>x</sub>*はホスト元素*i*のX線強度*I<sub>i</sub>*の線形結合で記述できる<sup>(6)(16)-(20)</sup>。

$$I_x(\theta_x, \theta_y) = \sum_i \alpha_{i,x} I_i(\theta_x, \theta_y) + \beta_x \quad (1)$$

これより、取得したICP画像の組を用いて回帰係数 $\alpha_{i,x}$ および $\beta_x$ を算出すれば以下のような簡単な式から不純物元素の濃度 $c_x$ とサイト*i*に対する占有率 $f_{i,x}$ を定量化できる。

$$c_x = \sum_i \frac{\alpha_{i,x} n_i}{\sum_x \alpha_{i,x} + k_i/k_x}, \quad f_{i,x} = \frac{\alpha_{i,x} n_i}{c_x (\sum_x \alpha_{i,x} + k_i/k_x)} \quad (2)$$

$k_i$ および $k_x$ はホスト元素*i*および不純物元素*x*に関する*k*因子であり、 $n_i$ は全ホスト元素に対するホスト元素*i*の割合である。

##### (b) パターンフィッティングによるモデル推定

置換型不純物以外の対象を評価する場合には、動力学電子回折理論に基づいた理論計算と実験結果の比較検討が必要である。具体的には、事前にモデルを推定し、理論計算結果が実験結果をより再現するようにモデルを精密化するという手

順を踏む<sup>(21)-(24)</sup>。従って、格子定数や原子座標などの結晶構造に関する情報を全て把握しておく必要があるが、基本的には適用対象に制約はなく、ホスト原子配列の不規則度<sup>(21)-(23)</sup>、格子間不純物原子の占有位置<sup>(24)</sup>に至るまで精密に決定できる。この理論計算には、Oxleyらの非弾性散乱断面積計算コード ICSC が利用可能である<sup>(25)</sup>。

## (2) HARECES 法

EELS の場合は検出器の位置と取り込み角度もサイト選択性を制御するパラメータとなっている。そのため、HARECES 実験は HARECXs に較べて実験的制約が追加される。

強いサイト選択性を得るには、入射電子線と EELS 検出器に向かう出射電子線が回折条件に対して同様な境界条件を満たすことが重要である<sup>(13)-(15)(26)</sup>。これを満たすために、HARECES 実験では着目する結晶学的サイトが異なる原子面に分かれて層状に並んで観察できる結晶方位(系統反射励起条件)を用い、図 2(c)のように透過波から系統反射列に対して垂直方向に EELS 検出器をずらして配置する。また、透過波位置からの距離  $q$ (運動量移送)が大きい程サイト選択性の強い信号が得られるが、信号強度は  $q^{-4}$  に比例して減衰するため、信号の S/N 比と相談して配置を検討する必要がある<sup>(26)</sup>。

サイト毎の化学状態が異なる場合、ビームロッキング下で観測される内殻吸収端の形はサイト選択条件の変化に応じて次々に変化する。つまり、観測されるスペクトル強度  $I(E, \theta_x)$  は以下のようにサイト  $i$  を占有する元素の化学状態を表す純スペクトル強度  $I_i(E)$  を入射角度に依存して変化する重み  $w_i(\theta_x)$  をかけて重ね合わせたものとして表現できる。

$$I(E, \theta_x) \propto \sum_i N_i \sigma_i(\theta_x) I_i(E) = \sum_i w_i(\theta_x) I_i(E) \quad (3)$$

ここで、 $N_i$  はサイトを占有する原子数、 $\sigma_i(\theta_x)$  は一原子当たりの非弾性散乱断面積である。従って、以下のような方法で純スペクトルを抽出することで、サイト選択的な電子状態評価が可能となる。

### (a) 多変量スペクトル分解法

このように重なったスペクトル成分の分離・抽出には、HARECES で測定した EELS スペクトルデータ群を行列で表現し、多変量スペクトル分解 (Multivariate curve resolution; MCR) 法を用いて成分スペクトルへと分解する。EELS 検出器のチャンネル数を  $n$ 、入射角度の数を  $m$ 、スペクトル成分の数を  $k$  とした場合、式 (3) は以下の行列表示で書き改めることができる。

$$\mathbf{X} = \mathbf{S}\mathbf{C} + \mathbf{R} \quad (4)$$

つまり、データ行列  $\mathbf{X}(n \times m)$  を物理的に負の値をとらない成分スペクトル行列  $\mathbf{S}(n \times k)$  と濃度行列  $\mathbf{C}(k \times m)$  の積に分解すれば良いのである ( $\mathbf{R}$  はデータに含まれる統計ノイズを表す項)。これには機械学習法における非負値行列因子分解技術<sup>(27)(28)</sup>を用いる。

### (b) HARECXs との連携手法

上記の行列分解の手続きにおいて解が一つに決まらない問題<sup>(29)(30)</sup>を回避するため、HARECES と同期して得る HARECXs データをサポート情報として濃度行列  $\mathbf{C}$  を直接算出するアプローチがこの方法である。濃度行列  $\mathbf{C}$  の要素は式 (3) における  $N_i$  と  $\sigma_i(\theta_x)$  を用いて記述できる。従って、HARECXs データからサイトの原子数  $N_i$  を見積もり、動力学的電子回折理論計算を用いて入射角度に依存した散乱断面積  $\sigma_i(\theta_x)$  を算出すれば、 $\mathbf{C}$  を一意に決定できる。これにより純スペクトルを含む成分スペクトル行列  $\mathbf{S}$  を線形回帰により求めることができる<sup>(31)</sup>。

## 5. 分析事例

発光賦活元素  $\text{Eu}^{3+}$  を微量添加された  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  セラミックスは強い赤色発光を示す蛍光材料であり、この発光特性は  $\text{Ca}^{2+}$  サイトを置換した  $\text{Eu}^{3+}$  イオンにおける強い電気双極子遷移に依存している。同じ価数を持ちイオン半径の小さい  $\text{Y}^{3+}$  を共添加することで  $\text{Eu}^{3+}$  の  $\text{Ca}^{2+}$  サイト占有を大きくできることは X 線回折/リートベルト解析により確認されているが、信頼度が不十分であり共添加した  $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  の各サイトに対する占有率が明確にはわかっていなかった<sup>(32)</sup>。

図 3 (a) のように  $\text{Ca}^{2+}$  サイトと  $\text{Sn}^{4+}$  サイトが分離して観察できる結晶方位を選択して HARECXs 実験を行うと、図 3 (b), (c) のようにサイトを明確に識別できる Ca と Sn の X

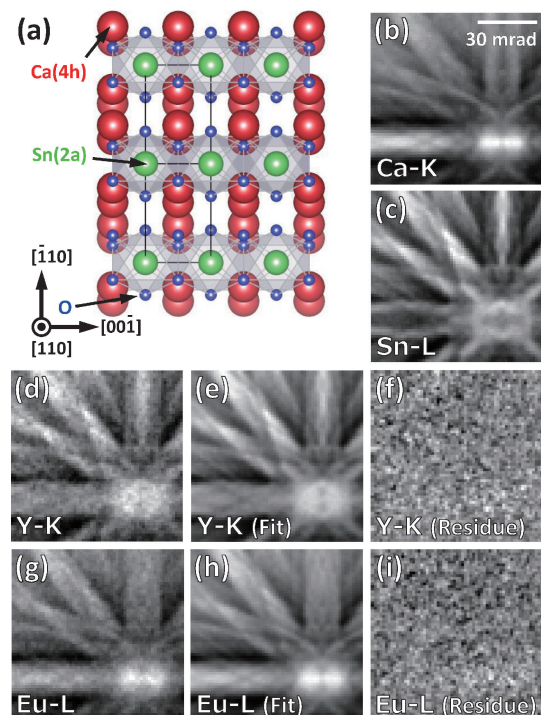


図 3 (a)  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  セラミックスの結晶構造. (b), (c) Ca-K 線および Sn-L 線の ICP. (d)-(f) 添加元素 Y-K 線 ICP, Ca-K および Sn-L ICP の重ね合わせによるフィッティング結果とその残差像. (g)-(i) 添加元素 Eu-L 線 ICP に対する同様のセット.

線 ICP が得られる。この二つの X 線 ICP の重ね合わせで添加元素の X 線 ICP (図 3(d), (g)) をフィッティングすると、図 3(e), (f), (h), (i) のように極めて良い一致が得られる。これにより得られる回帰係数から式 (2) の計算式でサイト占有率を算出すると、Ca<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup> サイトに対する Y<sup>3+</sup> および Eu<sup>3+</sup> イオンの占有比率はそれぞれ約 7:3 と 4:6 となり、添加元素の分配は局所的な電気的中性条件が支配的な条件下で、イオン半径は次の制約条件となっていることがわかった<sup>(6)(18)</sup>。

このような定量結果を得るにあたって、格子定数や原子座標などの詳細な結晶構造情報や理論計算を一切用いていないことを強調しておきたい。実験についても熱電子銃 (LaB<sub>6</sub>) 型の汎用電子顕微鏡による 64×64 測定点に対する 2 時間程度の EDX スペクトラムマッピングで結果が得られ、比較的厚い試料 (今回は約 150 nm) でも定量精度に問題を生じていない。従って、ALCHEMI 法が信頼性だけでなく手軽さも持ち合わせたハイスループットな分析法であることが窺い知れるであろう。

## 6. 結 び

本稿では、ALCHEMI 法をこれから使おうとされる方を想定し、実際に電子顕微鏡で実験を行うためのセットアップや、それにより得られる実験データに対して現在どのような解析手段が選択肢としてあり得るのかを知って頂くため、それらをなるべく網羅的に紹介させて頂いた。紙数の制限により紹介できなかったが、本手法は構造原子空孔の位置決定<sup>(33)</sup>や粒界偏析<sup>(12)</sup>などの欠陥構造解析へと拡張されつつあり、今後その適用対象を拡げていく。本稿が、目的に応じて収差補正 STEM による原子コラム直視分析や他の回折結晶学的手法などと相補的に組み合わせる本手法を効果的に利用して頂くための一助になれば幸いである。

最後に、本稿で紹介した当研究グループの研究成果については JSPS 科 研 費 17K19101, 18K13991, 25106004, 26249096, 26870271 の助成を受けたものであることをここに記して感謝を申し上げます。

## 文 献

- (1) J. Tafto and J. C. H. Spence: *Science*, **218**(1983), 49–51.
- (2) N. Shibata, S. D. Findlay, S. Azuma, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: *Nature Mater.*, **8**(2009), 654–658.
- (3) R. Ishikawa, N. Shibata, F. Oba, T. Taniguchi, S. D. Findlay, I. Tanaka and Y. Ikuhara: *Phys. Rev. Lett.*, **110**(2013), 065504.
- (4) S. Matsumura, T. Soeda, N. J. Zaluzec and C. Kinoshita: *MRS Meeting Proc.*, **589**(1999), 129.
- (5) N. J. Zaluzec, M. G. Blackford, K. L. Smith and M. Colella: *Microsc. Microanal.*, **11**(S2) (2005), 718–719.
- (6) S. Muto and M. Ohtsuka: *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **63**(2017), 40–61.
- (7) 進藤大輔, 及川哲夫: 材料評価のための分析電子顕微鏡法, 共立出版(1999), 118–127.
- (8) 松村 晶, 島田幹夫: *日本結晶学会誌*, **47**(2005), 55–60.
- (9) D. R. G. Mitchell and B. Schaffer: *Ultramicroscopy*, **103**(2005), 319–332.
- (10) M. Otten: *Guide to TIA Scripting*, [http://feiscrpting.info/Guide\\_to\\_TIA\\_scripting.pdf](http://feiscrpting.info/Guide_to_TIA_scripting.pdf)
- (11) C. T. Koch: *Ultramicroscopy*, **111**(2011), 828–840.
- (12) 大塚真弘, 石塚顕在, 武藤俊介: *日本顕微鏡学会第74回学術講演会発表要旨集*, **53**(2018), 187.
- (13) J. Taftø and O. L. Krivanek: *Phys. Rev. Lett.*, **48**(1982), 560–563.
- (14) J. Tafto: *Acta Cryst. A*, **43**(1987), 208–211.
- (15) P. E. Baston: *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 1822–1825.
- (16) C. J. Rossouw, C. T. Forwood, M. A. Gibson and P. R. Miller: *Philos. Mag. A*, **74**(1996), 57–76.
- (17) M. P. Oxley, L. J. Allen and C. J. Rossouw: *Ultramicroscopy*, **80**(1999), 109–124.
- (18) Y. Fujimichi, S. Muto, K. Tatsumi, T. Kawano and H. Yamane: *J. Solid State Chem.*, **183**(2010), 2127–2132.
- (19) S. Muto, Y. Fujimichi, K. Tatsumi, T. Kawano and H. Yamane: *Optical Mater.*, **33**(2011), 1015–1018.
- (20) M. Ohtsuka, S. Muto, K. Tatsumi, Y. Kobayashi and T. Kawata: *Microscopy*, **65**(2016), 127–137.
- (21) T. Soeda, S. Matsumura, C. Kinoshita and N. J. Zaluzec: *J. Nucl. Mater.*, **283–287**(2000), 952–956.
- (22) K. Yasuda, T. Yamamoto, M. Shimada, S. Matsumura, Y. Chimi and N. Ishikawa: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **250**(2006), 238–244.
- (23) 森村隆夫, 羽坂雅之: *まてりあ*, **46**(2007), 480–486.
- (24) C. J. Rossouw and P. R. Miller: *Am. Mineral.*, **84**(1999), 965–969.
- (25) M. P. Oxley and L. J. Allen: *J. Appl. Cryst.*, **36**(2003), 940–943.
- (26) K. Tatsumi, S. Muto and J. Rusz: *Microsc. Microanal.*, **19**(2013), 1586–1594.
- (27) J. H. Wang, P. K. Hopke, T. M. Hancewicz and S. L. Zang: *Anal. Chim. Acta*, **476**(2003), 93–109.
- (28) D. D. Lee and H. S. Seung: *Adv. Neural Inform. Process. Syst.*, **13**(2001), 556–562.
- (29) K. Tatsumi and S. Muto: *J. Phys. Condens. Matter*, **21**(2009), 104213.
- (30) K. Tatsumi, S. Muto, I. Nishida and J. Rusz: *Appl. Phys. Lett.*, **96**(2010), 201911.
- (31) Y. Yamamoto, K. Kataoka, J. Akimoto, K. Tatsumi, T. Kousaka, J. Ohnishi, T. Takahashi and S. Muto: *Microscopy*, **65**(2016), 253–262.
- (32) H. Yamane, T. Yamada and T. Kawano: *Mater. Integ.*, **22**(2009), 6–11.
- (33) 織田健嗣, 大塚真弘, 武藤俊介, 田中 誠, 北岡 諭: *日本顕微鏡学会第74回学術講演会発表要旨集*, **53**(2018), 142.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

大塚真弘

2009年 東京理科大学大学院理学研究科物理学専攻修士課程修了

2009年–2011年 財団法人材料科学技術振興財団(分析評価部所属)

2013年 東京理科大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了

2012年9月 現職

専門分野: 電子顕微鏡, 材料物性

◎透過電子顕微鏡における電子チャネリング効果に傾注し, 動力学の電子回折理論・機械学習法: 電子顕微鏡のスク립ト制御などを駆使した実用分析手法の開発やその応用に関する研究に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



大塚真弘



武藤俊介