

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25106004

研究課題名(和文) ナノ電子状態解析のフロンティア開拓

研究課題名(英文) Development of nanometer scale electronic state analysis methods

研究代表者

武藤 俊介(MUTO, SHUNSUKE)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：20209985

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 115,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、透過型電子顕微鏡を主軸にした各種付随分光法を駆使して固体材料の微小な局所領域の化学状態を分析、可視化する新たな手法を開発し、実用材料への適用にまで止揚することを目的とした。

特に細く絞ったナノ電子プローブを試料上で走査、またはロックする事によって分光スペクトルを場所または回折条件の関数として多数収集し、得られたいわゆる「ビッグデータ」に機械学習(インフォマティクス)の手法を適用し、異なる化学状態毎に状態解析と同時にその空間分布を可視化する技術を確立するに至った。

研究成果の概要(英文)：In the present study we aimed to develop novel methods that enable us to analyze and visualize the localized chemical states, thereby applying them to real materials analysis, using transmission electron microscopy and associated spectroscopic methods. In particular, we have established the scheme where a large size of datasets are collected as a function of spatial coordinates or diffraction condition by scanning/rocking a fine-focused electron beam on a sample, followed by applying machine learning techniques to the so-called 'big data' obtained to allow us to extract the embedded chemical states.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：ナノ材料科学 透過電子顕微鏡 インフォマティクス 化学イメージング 機能元素 電子顕微分光
多変量解析

1. 研究開始当初の背景

ナノ材料物性研究の大きな柱として、超高分解能計測技術の進展が不可欠であることは論を待たない。透過電子顕微鏡 (TEM) は今や構造を拡大する「顕微鏡」の枠組みを超え、近年の収差補正技術と検出器の多様化・高感度化によって原子レベルデジタル計測器へと大きく変貌した。高エネルギー電子ビームと材料の相互作用によって、試料の物性に関するほぼすべての情報が何らかの量子 (光子、電子、X 線) を通じて発信される。通常の分析 STEM では捨て去られてきた、または別々の専用機によって測定されてきたこれらの量子が運ぶ情報を、できうる限り同時に取得することが「複合電子分光」の基本的着想である。これは従来「総合機」におけるそれぞれの測定系性能は、個別の「専用機」のそれに劣るという常識に挑戦するものである。

一方で所謂「実材料」への適用において、しばしば高輝度の電子ビームを原子サイズの場所に集中することによる試料変性が深刻な問題となっている。世界的トレンドである実空間の一点に電子プローブを集中すること無く、固体構造の対称性の破れから逆空間の特定の位置に散らばった情報を収集・統計処理することによって情報抽出する局所電子状態測定の開発は、このトレンドへの一つのアンチテーゼとして今や本研究グループの専売特許である「電子チャネリングを利用したサイト選択的電子状態測定」の拡張であった。

2. 研究の目的

本班の研究目的は、走査/透過型電子顕微鏡 (S/TEM) をベースとしたナノ電子プローブを用いた複合電子分光 (電子エネルギー損失分光 (EELS: 伝導帯 DOS), カソードルミネッセンス (CL: バンド間遷移), 軟 X 線発光分光 (SXES: 価電子帯 DOS)) 法によって、プロセス班から提供される様々な材料の表面、界面、転位、面・点欠陥を含むナノ構造の電子状態・光学的性質および磁性を、「**ナノ分解能で、同じ場所から同時に、かつ広範囲網羅的に**」測定することである。そして得られた大量のデータを**統計処理することで情報抽出**を行い、共通の分光的特徴を持つ領域の空間分布の可視化 (マッピング) を通じて研究代表者がこれまで提唱してきた「物性画像診断」を更に先鋭化・推進するものである。

3. 研究の方法

【平成 25 年度】(1) **面チャネリングを利用した二次元格子欠陥の局所状態分析**: 固体に入射された高エネルギー電子は、固体内周期ポテンシャルによって変調を受け、回折条件に従ってその強度極値位置が固定された定在波となる (電子チャネリング)。この変調されたブロッホ波は逆空間の特定の場所に散

乱波として現れ、そこに検出器を置くことによって特定の原子面、原子サイト、界面、表面の電子状態を元素/位置選択的に測定する処方箋を与える。(2) **複合電子分光データによる材料物性のデータマイニング**: 複合電子分光法は、「原子構造」-「複合スペクトル微細構造 (EELS, SXES, CL)」-「ナノ物性 (機能発現)」というデータの蓄積を伴う。これは単なるスペクトル情報データベースではなく、電子プローブを置いた一カ所から四種類の分光スペクトルを同時に生じる点で豊富な情報量を誇る。非負値行列/テンソル分解法を使ってその特徴毎に分離し、物性を可視化する手法を確立する。

【平成 26 年度以降】(3) 上記で開発された基盤技術を先鋭化する一方、これらの応用として (i) 強磁性薄膜の局所スピンモーメントの測定法確立およびそれによる原子分解能磁性マッピングへの展開 (ii) 逆空間利用による原子サイト選択的物性測定、表面・界面などの局所欠陥の性質の定量的抽出という新しいナノ分光法の応用 (磁性材料、生体材料、耐環境性セラミックス、自動車排気ガス浄化触媒、トライボロジー、水素脆性など)。

4. 研究成果

(1) ビームロッキングによる電子チャネリング条件下での EELS/EDX 同時測定を用いた微量ドーパントの元素/占有サイト選択的の化学状態測定法を確立し、Progress in Crystal Growth & Materials Characterization 誌 (IF=4.85) より依頼論文として本手法のレビューを著した (図1参照)。

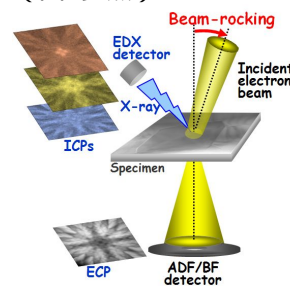


図1 本手法の概念図。

本手法の応用として、(i) リチウム二次電池正極材料の陽イオン配列とその価数変化を定量的に捉えることに成功した。この論文は欧文誌 Microscopy に掲載され、Editor's Choice 論文に選定され表紙を飾った。当論文は 2018 年 5 月末に日本顕微鏡学会欧文誌優秀論文賞を受賞することが内定している。(ii) M 型及び W 型フェライト磁石材料の保磁力改善のための添加元素の占有サイト定量分析は、従来の標準解析法である放射光 X 線や中性子回折及びリートベルト解析では導出不可能な結果である。(iii) その他、次世代ジェットエンジンタービンの耐環境保護膜の開発に重要なセラミックス中の添加元素の占有サイト解析、また元素添加に伴う電荷バランスのために導入された酸素空孔の検出、誘電体材料の添加元素サイト

分析など、本手法以外に解析手段の無い材料に対して成果を挙げている。

(2) 複数のSTEM分光スペクトルからの情報抽出及びその化学状態可視化法として低ランク行列分解法によるスペクトル分解法を開発した。特に(i)スペクトルプロファイルまたは成分スペクトルの空間分布が強く重なりあったデータについても効率よく分解抽出ができる信号補空間サンプリング法(Signal Subspace Sampling)と名付けたデータ前処理法を開発した。この前処理されたデータにVertex Component Analysis (VCA)法を適用することが効果的であることがわかった。(ii)複数の分光器から同時取得されたデータを処理するために非負行列分解法をテンソル分解へと拡張し、構造化データ融合法(Structured Data Fusion)による効率の良い微小信号抽出法を開発した。本手法の実材料への応用として、以下の成果を挙げた:(イ)人工関節用チタン合金の表面処理による生体親和性を発現する表面化学状態の解明。(ロ)リチウムイオン二次電池正極材料のサイクル劣化の分析。(ハ)強磁性体の磁気角運動量の原子面分解能での測定:強力な永久磁石材料開発,高密度磁気記録材料などにおいて添加元素や結晶粒界による磁性発現メカニズムの解明がきわめて重要視されている。我々はウブサラ大学の理論グループとの共同研究によって、ナノ電子プローブを用いた電子磁気円二色性(EMCD)によるナノ領域の磁気角運動量の測定法を開発を行い、特にスピントネル接合界面のモデル材料であるFe/MgO界面付近のナノメートル分解能磁気モーメントマッピング(Science Reportsに掲載)及び原子面分解能の定量測定(Nature Communicationsに掲載(図2))に成功するなどのブレイクスルーがあった。

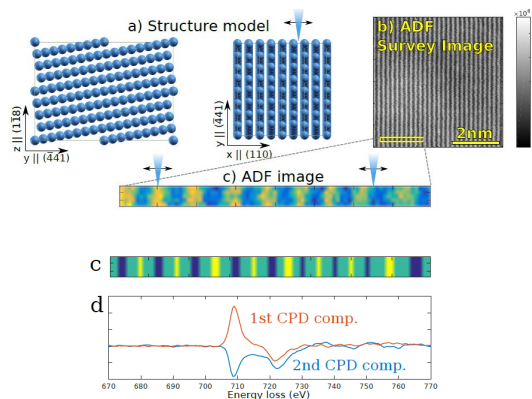


図2 原子面分解能EMCD測定の結果。(上段)理論計算のための構造モデル及び実験STEM像。(下段)EMCD信号の強度分布と抽出されたEMCD信号プロファイル。

(3) ナノトライボロジーへの寄与:窒素を含有した非晶質炭素膜を窒素雰囲気中で摺動すると超低摩擦係数となることが知られている。我々はこの試料をFIBにより断面をサンプリングして炭素結合状態の表面から深さ変化を測定した。その結果、摺動によって表面近傍

10 nmまでの領域がグラファイト化し、またその化学活性に寄与する空位軌道を窒素の電子が埋めて不活性化を起こすことを見いだした。(4)反応化学超高压電子顕微鏡への四重極質量分析装置の実装による触媒反応その場観察:実際にガス中化学反応が設計通りに生じていることを検証するために、日本電子(株)との共同研究によって反応科学超高压走査透過型電子顕微鏡に新たに四重極質量分析装置を搭載し、原子レベル観察と反応生成ガスを同時にその場計測できるシステムを構築した(図3)。これによって自動車排気ガス浄化触媒であるZrO₂担持Rhナノ粒子において図4の反応中に実際にNO還元反応が起こっていることが確認され、新たなオペランド計測法の開発となった。

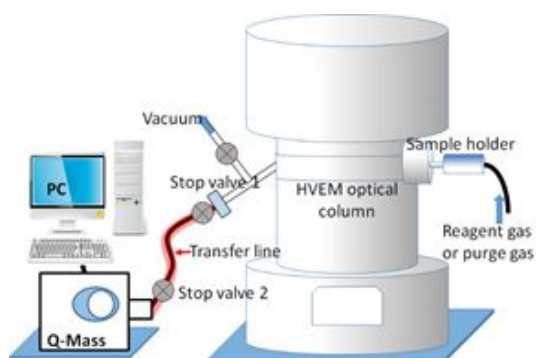


図4 反応科学超高压電子顕微鏡に四重極質量分析器を設置した模式図。

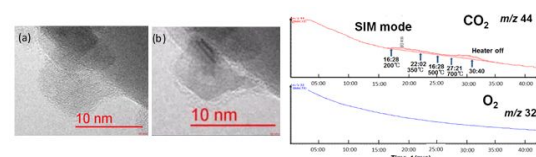


図5 上記のシステムを用いて測定したRh酸化物の還元時のTEM像と質量分析スペクトル。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計47件)(以下すべて査読有)

J. Spiegelberg, S. Muto, M. Ohtsuka, K. Pelckmans, J. Rusz, "Unmixing hyperspectral data by using signal subspace sampling," *Ultramicroscopy*, **182**, 205-211 (2017).

DOI: 10.1016/j.ultramic.2017.07.009

M. Hashimoto, S. Kitaoka, Y. Obata, S. Muto, T. Ogawa, M. Furuya, H. Kanetaka, "Control of Hap Formation and Osteoconductivity on Nitrogen-Doped TiO₂ Scale Formed by Oxynitridation of Ti," *Key Engineering Materials*, **758**, 86-89 (2017).

DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.758.86

S. Muto, M. Ohtsuka, "High-precision Quantitative atomic-site-analysis of functional dopants in crystalline materials by electron-channelling-enhanced

microanalysis," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **63**, 40-61 (2017).

DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2017.02.001

H. Inoue, S. Muto, S. Arai, H. Wasada, N. Umehara, "Microscopic origin of Ultra-low friction coefficient between the wear track formed on carbon nitride coating and transfer layer on sliding ball in friction tests under dry N₂" *Surface & Coatings Technology*, **313**, 31-39 (2017)

DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.01.048

武藤俊介, J. Ruzs, "ナノ電子プローブによる磁気カイラル二色性 (EMCD) 測定," *顕微鏡*, **52**, 82-89 (2017).

T. Thersleff, S. Muto, M. Werwinski, J. Spiegelberg, Y. Kvashnin, B. Hjorvarsson, O. Eriksson, J. Ruzs, K. Leifer, "Towards sub-nanometer real-space observation of spin and orbital magnetism at the Fe/MgO interface", *Scientific Reports*, **7**, 44802 (2017)

DOI: 10.1038/srep44802

S. Muto, K. Tatsumi, "Detection of local chemical states of lithium and their spatial mapping by scanning transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy and hyperspectral image analysis" *Microscopy*, **65**, 39-49 (2017)

DOI: 10.1093/jmicro/dfw038

武藤俊介, "透過電子顕微鏡法の最新技術動向と将来展望 (電子分光)", *までりあ*, **56**, 249-253 (2017)

J. Ruzs, S. Muto, J. Spiegelberg, R. Adam, K. Tatsumi, D. E. Burgler, P. M. Oppeneer, C. M. Schneider, "Magnetic measurements with atomic-plane resolution", *Nature Communications*, **7**, 12672 (2016).

DOI: 10.1038/ncomms12672

M. Shiga, K. Tatsumi, S. Muto, K. Tsuda, Y. Yamamoto, T. Mori, T. Tanji, "Sparse modeling of EELS and EDX spectral imaging data by nonnegative matrix factorization", *Ultramicroscopy* **170**, 43-59 (2016).

DOI: 10.1016/j.ultramic.2016.08.006

M. Hashimoto, S. Kitaoka, S. Muto, K. Tatsumi and Y. Obata, "The microstructure of scale formed by oxynitriding of Ti and exhibiting significant apatite-forming ability", *Journal of Materials Research*, **31**, 1004-1011 (2016)

DOI: 10.1557/jmr.2016.79

武藤俊介, 志賀元紀, "スペクトルイメージングデータ解析への統計・情報処理", *表面科学*, **37**, 610-615 (2016)

Y. Yamamoto, K. Kataoka, J. Akimoto, K. Tatsumi, T. Kousaka, J. Ohnishi, T. Takahashi, S. Muto, "Quantitative analysis of cation mixing and local valence states in LiNi_xMn_{2-x}O₄ using concurrent HARECXS and HARECES measurements", *Microscopy*, **65**, 253-262 (2016).

DOI:10.1093/jmicro/dfw008

M. Ohtsuka, S. Muto, K. Tatsumi, Y. Kobayashi, T. Kawata, "Quantitative determination of occupation sites trace Co substituted for multiple Fe sites in M-type hexagonal ferrite using statistical beam-rocking TEM-EDXS analysis", *Microscopy*, **65**, 127-137 (2016).

DOI:10.1093/jmicro/dfv356

武藤俊介, 志賀元紀, "スペクトルイメージングデータ解析への統計・情報処理", *表面科学*, **37**, 12, 610-615 (2016) 特集「最新の化学・物理イメージング

Y. Honda, S. Muto, K. Tatsumi, H. Kondo, K. Horibuchi, T. Kobayashi, T. Sasaki, "Microscopic mechanism of path-dependence on charge-discharge history in lithium iron phosphate cathode analysis using scanning spectroscopy spectral imaging", *Journal of Power Sources*, **291**, 85-94, (2015).

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.183

J. Senga, K. Tatsumi, S. Muto, T. Yoshida, "Effects of nitrogen-related defects on visible light photocatalytic response in N⁺ implanted TiO₂: A first-principles study" *Journal of Applied Physics*, **118**, 115702 (2015)

DOI: 10.1063/1.4930811

S. Muto, J. Ruzs, K. Tatsumi, R. Adam, S. Arai, V. Kocovski, P. M. Oppeneer, D. E. Burgler and C. M. Schneider, "Quantitative characterization of nanoscale polycrystalline magnets with electron magnetic circular dichroism", *Nature Communications*, **5**, 3138 (2014).

DOI: ncomms4138

S. Muto, J. Ruzs, K. Tatsumi, R. Adam, S. Arai, V. Kocovski, P. M. Oppeneer, D. E. Burgler, C. M. Schneider, "Qualitative characterization of magnetic materials based on electron magnetic circular dichroism with nanometric resolution using the JEM-1000K RS ultra-high voltage STEM", *JEOL News*, **49**, 21-28 (2014)

K. Tatsumi, S. Muto, J. Ruzs, T. Kudo, S. Arai, "Signal enhancement of electron magnetic circular dichroism by ultra-high-voltage TEM, toward quantitative nano-magnetism measurements" *Microscopy* **63**, 243-247 (2014)

DOI: 10.1093/jmicro/dfu002

21 武藤俊介, 巽一蔵, Jan Ruzs, "電子磁気円二色性によるナノ領域磁気モーメントの測定", 日本結晶学会誌, **56**, no.5, 387-392 (2014).

22 S. Muto K. Tatsumi and J. Ruzs, "Parameter-free extraction of EMCD from an energy-filtered diffraction datacube using multivariate curve resolution" *Ultramicroscopy*, **125**, 89-96 (2013)

DOI: 10.1016/j.ultramic.2012.09.008

23 J. Ruzs, S. Muto and K. Tatsumi, "New algorithm for efficient Bloch-waves calculations of orientation-sensitive ELNES" *Ultramicroscopy*, **125**, 81-88 (2013).

DOI: 10.1016/j.ultramic.2012.09.009

その他 24 編

[学会発表](計 78 件)

以下,すべて招待講演のみ記載

武藤俊介, "構造化データ融合法によるテンソル分解を適用したハイパー顕微分光データからの情報抽出," 日本顕微鏡学会超高分解能顕微鏡法分科会, マホロバ・マインズ三浦, 神奈川, Feb. 23-24, 2018.

S. Muto, "In situ observation of catalytic reactions under gas atmosphere by reaction science high-voltage scanning transmission electron microscope equipped with quadrupole mass spectrometer," The 3rd East-Asia Microscopy Conference (EAMC3), Busan, Korea, Nov. 7-10, 2017.

武藤俊介, "ナノ電子顕微分光への情報処理技法の応用," 第 46 回薄膜・表面物理基礎講座 2017, 名古屋大学 VBL ホール, 愛知, Nov. 17, 2017.

武藤俊介, "ハイパー分光スペクトルイメージングデータによる化学イメージング - 情報統計学によるデータ処理を正しく使うために -," 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, タワーホール船堀, 東京, Oct. 17-19, 2017.

武藤俊介, "情報統計処理による信号抽出法の基礎," 第 33 回分析電子顕微鏡討論会, 幕張メッセ国際会議場, 千葉, Sep. 5-6, 2017.

S. Muto, "Signal mining for chemical imaging from hyperspectral image data, 3rd International Workshop on TEM Spectroscopy in Materials Science," Uppsala, Sweden, June 19-22, 2017.

S. Muto, "Hyperspectral Image Analysis of Spatially/Spectrally Overlapped Datasets for Chemical Imaging," The 19th Scientific International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions, SISS19, Miyako Messe, Kyoto, May 11-12, 2017.

S. Muto, "Multi-Way Hyperspectral Image Analysis Based on Scanning Transmission Electron Microscopy and Associated Spectroscopic Methods," 2017 MRS Spring Meeting & Exhibit, Phoenix, Arizona, USA, Apr. 17-21, 2017.

武藤俊介, "ビッグデータ時代の微細構造解析支援 - トップサイエンスと実材料分析 -", 共用・計測合同シンポジウム 2017 先端計測研究と共用推進による材料イノベーション, 物質・材料研究機構, Mar. 9, 2017 (基調講演)

武藤俊介, "新しい情報・統計理論に基づくスペクトル分解 化学イメージング法の開発", Spring-8 材料構造の解析に役立つ計算科学研究会 (第 3 回) / 第 10 回 Spring-8 先端利用技術ワークショップ, (株)ニチイ学館神戸ポートアイランドセンター, Feb. 27, 2017

武藤俊介, "ナノ電子顕微分光への情報処理技法の応用", 「先端計測インフォマテイクス 大量データ時代の情報活用」ワークショップ, 物質・材料研究機構, Jan. 19, 2017

武藤俊介, "複合電子顕微分光と情報統計処理による機能元素 / 物性定量分析 - Two-way から Multi-way 解析へ、ナノ材料から宇宙へ -", 日本金属学会 2016 年秋期 (第 159 回) 講演大会, 大阪大学豊中キャンパス, Sep. 21-23, 2016 (基調講演)

武藤俊介, "ナノ電子分光への情報処理技法の応用", 第二回元素プロジェクト < 研究拠点形成型 > / 大型研究施設連携シンポジウム 「局所構造制御で物質から材料へ, 東京大学伊藤国際学術研究センター, Jan. 22, 2016.

S. Muto, "Mind the Noise: Mining Hidden Information from Spectroscopic Datasets", オングストローム研究所ランチセミナー, ウプサラ大学, Dec. 15, 2015.

S. Muto, J. Ruzs, K. Tatsumi, T. Thersleff, K.

Leiffer, "Current progress in nanometric magnetic moment measurements based on electron magnetic circular dichroism" Magnetics and Optics Research International Symposium 2015 (MORIS2015), TUT-USM Penang, Penang, Malaysia, Nov. 29-Dec. 2, 2015

S. Muto, M. Shiga, K. Tatsumi, K. Tsuda, "Current progress in a data mining technique applying to digital spectral image datasets", ALC'15, Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, Oct. 25-30, 2015

S. Muto, "Mind the Noise: Mining Hidden Information from Spectroscopic datasets", NIMS Conference 2015, Tsukuba International Congress Center, July 14-16, 2015

S. Muto, "Application of EDX Spectroscopy", The 2th Uppsala TEM spectroscopy workshop, オングストローム研究所, ウプサラ大学, May 18-20, 2015

S. Muto, "Quantitative element/site-selective microanalysis using high-angular resolution electron channeled X-ray/electron spectroscopy", The 3th Croatian Microscopy Congress (HMK2015), the Hotel Adriana, Apr. 26-29, 2015

武藤俊介, "エネルギー関連機能材料のナノオーダー解析 - 電池・触媒のSTEM分光マッピングを中心に -", 2014 JEOL 先端材料解析ソリューションセミナー, グランドティアラ名古屋駅前, Nov. 14, 2014

- 21 武藤俊介, "電子磁気円二色性に基づくナノ領域磁気角運動量定量測定", 第30回分析電顕討論会, 幕張メッセ国際会議場, Sep. 2-3, 2014
- 22 S. Muto, K. Tatsumi, M. Ohtsuka, "Element/site-selective microanalysis using high-angular resolution electron channeled x-ray/electron/light spectroscopy", The 4th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC4), アクトシティ浜松コンgresセンター, May. 8-10, 2014
- 23 武藤俊介, "Recent development of EMCD technique: toward spin nanoscopy using STEM-EELS", 第13回ESICMMセミナー, 独立行政法人物質・材料研究機構, Apr. 16, 2014

その他 55 件

〔図書〕(計 2 件)

M. Shiga, S. Muto, High Spatial Resolution Hyperspectral Imaging with

Machine-Learning Techniques, *Nanoinformatics.*, Springer, Singapore (2018)

武藤俊介, ライフサイエンス顕微鏡ハンドブック, . 電子顕微鏡の原理と鏡体 3.分析電子顕微鏡 3.1 X線分析 3.2 電子エネルギー損失分光法 (EELS), 朝倉書店 (2018)

〔その他〕

ホームページ等

日刊工業新聞, 掲載日 2014.12.4

<http://www.nikkan.co.jp/news/nkx0720140124eaan.html>

日本の研究.com, 掲載日 2016.9.1,

<https://research-er.jp/articles/view/49733>

(株)村田製作所と共同でペロブスカイト型強誘電体に二価のスズを固溶させることに成功

朝日新聞:

http://www.asahi.com/articles/ASGDV74KRGDVOIPE01T.html?iref=comtop_list_nat_

<http://emu.nucl.nagoya-u.ac.jp/asahi.pdf>

日刊工業新聞:

<http://www.nikkan.co.jp/news/nkx0720141229eam.html>

<http://emu.nucl.nagoya-u.ac.jp/nikkann.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武藤 俊介 (MUTO, SHUNSUKE)
名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
研究者番号: 20209985

(2) 研究分担者

山本 剛久 (YAMAMOTO, TAKAHISA)
教授
研究者番号: 20220478

(3) 連携研究者

大塚 真弘 (OHTSUKA, MASAHIRO)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 60646529

(4) 研究協力者

Jan Ruzs (Rusz, Jan)
ウプサラ大学・天文物理学科・准教授