

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26249096

研究課題名(和文) 逆空間走査多元分光による局在機能欠陥の高分解能立体構造 / 状態分析

研究課題名(英文) High-resolution integrated spatial/electronic structure analysis of localized functional defects by multi-dimensional spectroscopy with reciprocal space scanning

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) 32,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、走査透過型電子顕微鏡に付随する様々な分光法を組み合わせ、同じ場所から同時に他種類のスペクトルを取得し、更にこの大量データを統計的に処理することによって、機能材料のナノ領域の物性分析及び化学イメージングのための手法を開発した。またこの手法を応用して、環境材料、エネルギー材料、磁性材料、生体材料などの実材料中の添加元素の占有サイト、占有率、化学結合状態を明らかにした。これらの成果は従来の回折的手法及び電子顕微鏡の技術ではなしえなかったものである。

研究成果の概要(英文)：In this study we developed state-of-the-art methods that enable physical properties analysis and thier chemical imaging of functional materials at nanometer scale by combining multiple electron spectroscopic methods associated with scanning transmission electron microscopy. The method involves information/statistical methods to process the obtained big size datasets. The methods applied to analyses of environmental, energy, magnetic and biological materials, thereby clarifying the site occupancies and chemical states of dopant elements in manners that the conventional diffraction and microscopic methods have never accessed.

研究分野：無機材料物性

キーワード：電子顕微鏡 電子顕微分光 情報統計学 機械学習 機能元素 ナノ材料 ナノ磁性 質量分析

1. 研究開始当初の背景

いわゆる「ナノ材料」の分析には、様々な先進的分析技法が挙げられるが、高い空間分解能という点で走査/透過型電子顕微鏡(S/TEM)は今後も不可欠な分析手段の一つとして君臨し続けるであろう。S/TEMの性能を限定していた電磁レンズの収差補正技術の普及によって近年劇的に進化を遂げた原子コラム毎の分析は強力であり、目を見張る成果を次々と挙げつつある。一方でS/TEM像は、電子とそれが通過した物質との相互作用の結果に他ならず、特にTEM像はレンズという情報伝達・変換器を介したものであるという点で、情報変換前の(非弾性散乱を含む)電子回折の振幅・位相分布には、試料の三次元情報のすべてが含まれている。そこで我々は、実空間では無く、逆空間(電子回折面)を広く走査して複数のスペクトル情報を同時に収集し、非弾性散乱過程を含む動力学回折理論との比較によって、ドーパント、結晶粒界、表面再構成、転位などの構造と電子状態を「立体的かつ定量的に」分析することを提案する。

世界的には、古くはエネルギー分散型X線元素分析(EDXS)を使った電子チャネリングによる元素占有サイト分析(ALCHEMI(Atom Location by Channeled Electron Microanalysis)法およびその発展形としてのHARECX(S High Angular Resolution Electron Channeled X-ray Spectroscopy)法)に始まるが、これを電子エネルギー損失分光法(EELS)へ適用し、さらに統計学の利用による情報抽出を適用して新たな電子状態分析へと拡張したのが我々のグループである(Tatsumi and Muto, *J. Phys.: Condens. Matt.* (2009))。デジタル回路技術の進展でS/TEMもすべてPC制御となり、電子入射方向を自動的に変化させて多数のスペクトルを自動収集し、原子サイト毎の電子状態を抽出する試みへと、欧米主要グループも我々の後を追って着手に入っている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノ電子プローブを用いたビームロッキング下での複数電子分光(EELS, EDX, WDX, CL)に基づく新しい「立体的かつ定量的」ナノ領域スペクトロスコピーを確立し、表面・界面を含む様々な格子欠陥の局所構造・機能解析に応用することである。本手法は、本来電子顕微鏡が持つ高い角度分解能を利用して、逆空間座標に依存する蛍光/吸収スペクトル情報を収集・解析するため、元素/原子サイト選択的であり、従来の二次元実空間結像/マッピングに比べ高精度の定量性を持つ。また周期構造から逸脱した格子特異点の選択的分析によって機能性材料分析への応用の道を拓く。特にナノ領域発光によるイオン化チャネリングパターン(ICP)解析に力点を置き、STEM分光法の三次元・空間/エネルギー分解能の飛躍的向上を目指す。

3. 研究の方法

【平成26年度】(1)検出システムの統合化・ビームスキャン・ロッキングとの同期による高角度分解能多元電子分光STEM整備。(2)上記ハードウェアの改良と平行して、情報抽出のための統計処理解析プログラムの進化を進める。(3)応用研究(i)磁性薄膜の局所スピノメントマッピング、(ii)環境保護膜の耐熱特性向上のための添加元素、新たなフェライト磁石材料における保持力向上のための添加元素占有サイト測定など。

【平成27年度以降】(5)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(ナノ磁性マッピング、金属微粒子/セラミックス触媒の界面状態測定など)。

4. 研究成果

(1) EELS, EDX, CL検出器の制御システムを統合し、一つのPCプラットフォーム上で同時に同じ回折/照射条件でこれらの分光測定を行うシステムが確立し、複数の分光データからなる多次元データが得られるようになった。当システムを利用した具体的な成果として以下の項目が挙げられる：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/占有サイト選択的化学状態測定法を確立した。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。2)上記項目で得られたSTEM分光スペクトルからの情報抽出及びその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(図1参照)。

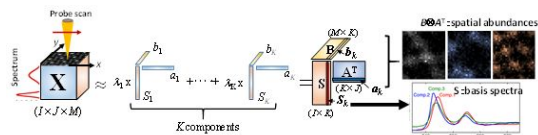


図1 低ランク行列分解法の模式図。この場合は三次テンソルによって二種類の検出器から測定されたスペクトルデータをテンソルの別々の指標で格納し、同時に処理をしている。

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。

(3)上記手法の実材料への応用として、以下のような分析を行った：

(i)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：熱輻射反射多層膜セラミックスの候補材であるYTO ($Y_2Ti_2O_7$) / アルミナ (Al_2O_3) 複合多層膜の界面耐熱性を向上させるためにYTOに1 cat.%ドープしたAlの占有サイトを統計的ALCHEMI法によって解析した結果、Y及びTiサイトにそれぞれ約3:7の割合でAlが置換されることが明らかになった。さらにこの元素置換で生じる電荷バランスの偏りは、Tiサイトに隣接するわずかな酸素空孔の導入によって相殺されていることが分かった(図2)。このような定量測定は、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。



図2 Al添加(左)、無添加(中) $Y_2Ti_2O_7$ の酸素 K 線によるイオン化チャネリング図形。右図はその除算像で、このパターンから Al 添加に伴う酸素空孔サイトが同定される。

(ii)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：人工関節に使用されているチタン表面への骨形成促進のために極微量の酸素を含む窒素中でチタンを酸化させることで、形成したスケールに優れた水酸化アパタイト(Hap)形成能が発現することが見出されていた。実際にTiモデル材表面に形成されたチタニアスケール層の断面のSTEM-EELS分析を行った。スペクトラムイメージデータを多変量スペクトル分解によって分離された表面の窒素のスペクトルと第一原理計算によるスペクトル予測との比較によって、表面付近の窒素複合欠陥の帯電状態とマクロな表面電位が定性的に一致することがわかった。この結果は今後の実用合金材における良好なHAp形成能向上のための指針策定に資するであろう。

(iii)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の開発を行い、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(図3))及び原子面分解能の定量測定(Nature Communicationsに掲載)に成功するなどのブレイクスルーがあった。

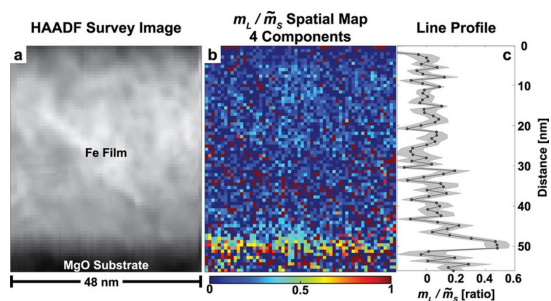


図3(a)Fe/MgOエピタキシャル界面の断面ADF-STEM像。(b)ナノプローブ走査によるEMCD測定から求められた m_V/\tilde{m}_s 値の分布。(c)(b)の界面に平行な方向への投影平均で得られた m_V/\tilde{m}_s 値の変化。

(4)反応化学超高圧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圧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4)。これによって自動車排気ガス浄化触媒である ZrO_2 担持Rhナノ粒子において図5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。

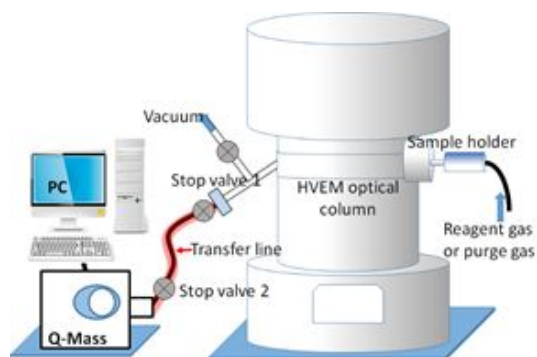


図4 反応科学超高圧電子顕微鏡に四重極質量分析器を設置した模式図。

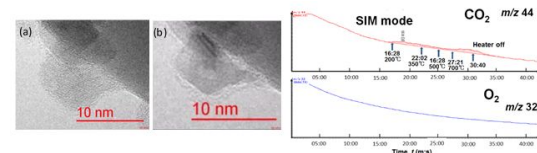


図5 上記のシステムを用いて測定したRh酸化物の還元時のTEM像と質量分析スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計16件)(すべて査読有)

D. Savchenko, A. Vasin, S. Muto, E. Kalabukhova, A. Nazarov, "EPR Study of Porous Si:C and SiO_2 :C Layers," *Phys. Status Solidi B* 2018, 1700559, 1-6 (2018).

DOI: 10.1002/pssb.201700559

J. Spiegelberg, S. Muto, M. Ohtsuka, K. Pelckmans, J. Ruzs, "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

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

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)", *まてりあ*, **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

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

S. Muto, J. Ruzs, K. Tatsumi, R. Adam, S. Arai, V. Kocevski, 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. Kocevski, 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)

[学会発表](計 24件)

以下,すべて招待講演

大塚真弘, "統計学を利用した元素/サイト選択的分光分析とその格子欠陥への応用," 日本物理学会第73回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス, 千葉, Mar. 22-25, 2017.

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ィクス 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" Magnetism 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

21 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

- 22 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
- 23 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
- 24 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

〔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>

(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

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

(3) 研究協力者

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