

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760516

研究課題名(和文) 電子チャネリングを用いたサイト選択的EELS分光の定量化と磁性原子層電子状態解析

研究課題名(英文) Quantitative energy loss by channeled electrons and its application to magnetic states at different atom layers

研究代表者：

巽 一徹 (TATSUMI KAZUYOSHI)

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号：00372532

研究成果の概要(和文):電子チャネリング条件下での電子線エネルギー損失分光(EELS)により、スピネルフェライトにおける遷移金属3d電子のサイトごとの電子配置を調べた。NiFe₂O₄では、3価のFeの配位子場分裂により生じたサイト間の電子配置の違いを明らかにした。これは、スピントロニクスに応用を鑑みたスピネルフェライトのサイト選択的な価数・スピン状態分析の可能性を示すものである。

研究成果の概要(英文): Site-specific configurations of transition metal 3d electrons in spinel ferrites were investigated by electron energy loss spectroscopy (EELS) under electron channeling conditions. In NiFe₂O₄, An electronic difference in the Fe sites caused by ligand field splitting of trivalent Fe was probed. This demonstrated the promise of site-specific valence and spin state analysis in spintronics applications of spinel ferrites.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：原子・電子構造，電子顕微鏡分光，非経験的量子化学計算

1. 研究開始当初の背景

特定方位から結晶に入射した高エネルギー線が、原子カラムを縫うように進む現象をチャネリングと呼ぶ。TEMでこの現象を利用すれば、電子線を原子カラムの間隔以下に強く収束せずとも、特定の原子カラムを選択的にプローブできる(図1)。エネルギー分散型X線分光(EDX)でチャネリング効果を利用した原子カラム元素分析はALCHEMI法と呼ばれ、近年では九州大学のグループが定量的シミュレーションと組み合わせ、酸化物中の格子欠陥を精緻に分析した[K. Yasuda et al., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 250 (2006) 238].

TEMに付随するEELSは励起原子周囲の電

子状態に関する情報を含むため、チャネリング効果を利用して価数や配位数などの化学情報を原子カラムごとに分析できる。しかし、その分析例は乏しく、我々の研究のほかは米国グループの報告[J. Taftø et al., Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 560]のみである。分析手法としての普及を阻むものとして次の3点が指摘できる。

- (1) 電子状態計算等によるスペクトル解釈が困難であったこと
- (2) 特定の原子カラムを励起する電子の割合(=サイト選択性)を増すよう検出器を光軸からずらすため、S/N比が低下すること
- (3) 検出器位置等考慮すべき実験条件を取り

入れたシミュレーションが ALCHEMI 法に比べ複雑で、測定の定量的評価が困難なこと
 チャネリングと類似の電子波の干渉効果を用い、励起原子の磁気情報を EELS で調べる研究計画(CHIRAL-TEM)が欧州で進められている。その理論[P. Schattschneider et al., J. Microsc. 183 (1996) 18]は本研究に応用できる。

2. 研究の目的

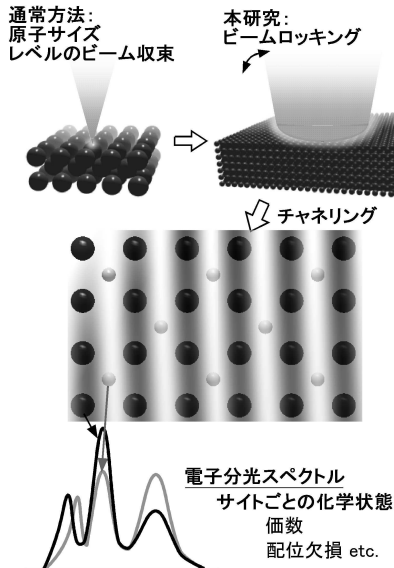


図1 電子チャネリング効果による
サイト選択的電子状態解析。

本研究の目的は、透過電子顕微鏡(TEM)に付随する電子線エネルギー損失分光(EELS)に電子線のチャネリング効果を利用した、局所領域でのサイト選択的電子状態解析を確立し、複数の機能サイトをもつ磁性材料解析に応用することである。申請者の研究グループの要素技術を礎に、

- (1) 測定シミュレーションの高精度化
 - (2) 測定のデジタル自動制御
- を達成し、そのうえの応用として、
- (3) 磁性多層薄膜の設計指針の獲得
- を目指す。

(1) 測定シミュレーションの高精度化

二波近似ではなく多波でのチャネリング条件下 EELS の理論式をプログラム化し数値計算する。以下の点を明確にするため、より厳密で高精度な計算シミュレーションが狙いである。このシミュレーションにより3つのマターが明確にできると期待される。

- ①チャネリング効果を用いて得た実験結果の妥当性
- ②サイト選択性が最大となる実験条件
- ③電子ビームロッキング EELS 測定との比較によるサイトごとの化学状態の定量評価(図2)

③より、例えば、遷移金属元素のサイトごとの価数状態の割合、蛍光 X 線ではエネルギーが近く判別できない Al と Si などの元素のサイトごとの占有率を調べられる。

(2) 測定のデジタル自動制御

電子顕微鏡のビーム傾斜を PC からオンライン制御するスクリプトを作成し、電子ビームロッキング EELS 測定を行う。薄膜超格子のサイト選択的分析などではこのスキームによるビーム角の精密制御が有効と考えられる。

(3) 鉄系磁性材料の価数分析

軟磁性フェライト及び磁性層状固溶体薄膜中の遷移金属の価数を分析する。上の A・B の計算・実験法に結果をフィードバックし、より確かな実験結果を生む測定戦略を進める。最終的にこのくり返しから、チャネリングを用いたサイト選択的 EELS の実用材料分

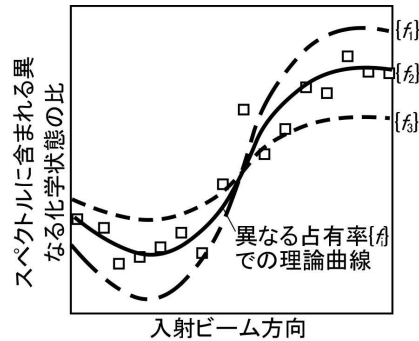


図2 ビームロッキング実験と理論曲線による化学状態の定量。

析手法としての確立を目指す。

3. 研究の方法

基本柱として(1) 計算プログラム開発としての「チャネリング EELS の理論計算」(2) 分析技術開発としての「電子ビームロッキング EELS 測定」(3) 両者を組み合わせ応用した「材料分析」より構成された。

(1) チャネリング EELS のシミュレーションの拡張

文献[P. Schattschneider et al., J. Microsc. 183 1996 18]の理論式をチャネリング EELS に適用した。a)高速電子のブロッホ波動関数の固有値とフーリエ展開係数 b)各サイトの動的構造因子を統合し、回折波の干渉効果を考慮した EELS の遷移確率算出プログラムを作った(図3参照)。スペクトル全体に占めるサイトのスペクトルの割合(サイト選択性)を求め、次の2点においてプログラムの可否を確認した。

- ・これまでの二波近似との類似性・相違点
- ・モデル系:スピネル酸化物の実験データとの

対応

実験データからのサイト選択性評価には、多変量解析を適用した(図4)。この手法は申

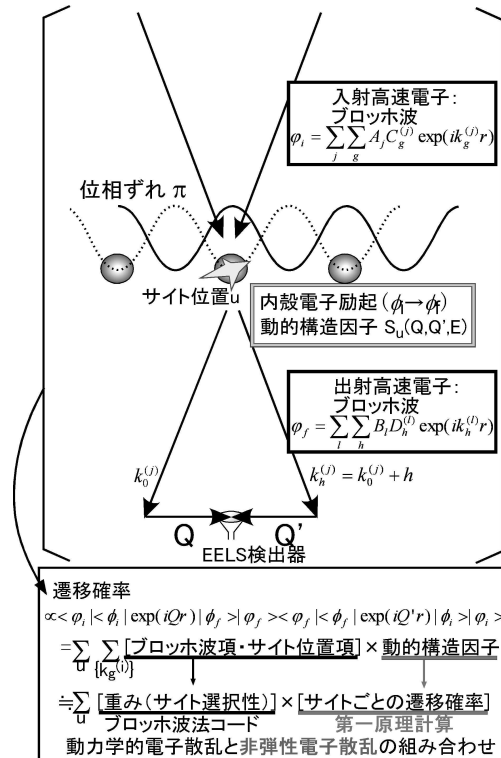


図3. チャネリング EELS の遷移とその確率.

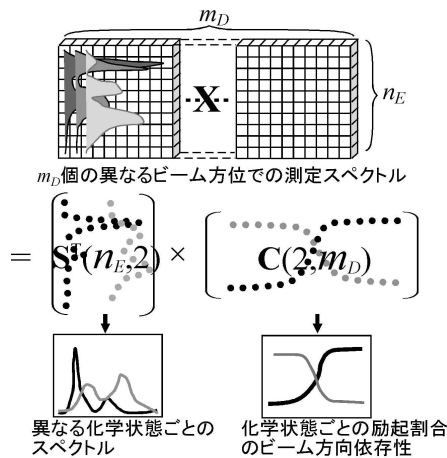


図4. 多変量解析による実験データの分離.

読者らで既にチャネリング EELS のデータに用いた例がある(文献[Y. Yamamoto, K. Tatsumi and S. Muto, Mater. Trans., 48 (2007) 2590]).

(2) 電子ビームロッキング EELS 測定

ビーム方位を変えながら EELS を測定する制御スクリプトを作成し、モデル系のスピネル酸化物で実測した。そのフローは図5の通りである。EELS 測定におけるエネルギードリフト補正積算は所属研究グループで既に開

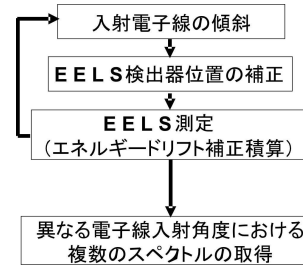


図5. 測定のフロー.

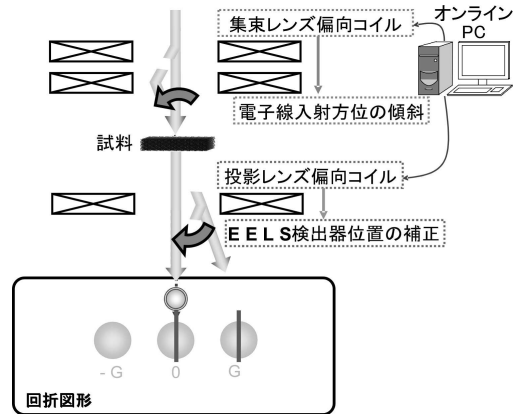


図6. 入射ビーム傾斜と検出器位置の補正.

発されていた方法を用いた文献[Y. Sasano and S. Muto, J. Electron Microsc. 57 2008 149]. EELS 測定に先立って入射電子線の傾斜と EELS 検出器位置の補正を連動して行っているが、その具体的な仕組みは図6の通りである。

(3) 実用材料分析

実用材料として $x\text{FeTiO}_3-(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ 層状固溶体及びスピネル型フェライトを対象に、Fe の L2,3 端スペクトル測定を試みた。パルスレーザー堆積法により作成された固溶体薄膜の断面観察用試料をイオンスライサーにより作成し、Fe リッチな原子層と Ti リッチな原子層それぞれでの Fe の化学結合状態の違いを原子層選択的な Fe-L2,3 端スペクトルより調べられるか検討した。

4. 研究成果

(1) チャネリング EELS の理論計算

3. の研究の方法で述べた理論数値計算システムを構築した。2 波近似の場合、EELS の断面積の結晶原子サイト依存項を解析的に

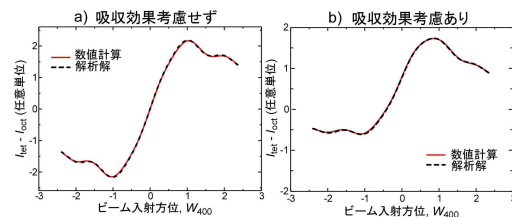


図7. 2 波近似での数値計算と解析解との比較.

求めることができる。図7に本数値計算システムによる結果と解析解を比較しているが、両者はよく一致し、本システムの妥当性が確認された。

さらに、ビームロッキング実験より得られた

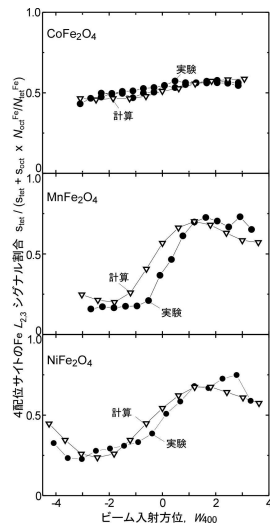


図 8. スピネル酸化物の原子サイトシグナル割合.

遷移金属スピネル酸化物の EELS データに多変量解析を適用して得た、原子サイトのシグナル割合を数値計算結果と比較したものを図 8 に示す。

入射ビーム方位に対し、両者は概ね類似した変動を示しており、本システムが実際の実験の確認や予測に利用できることを示している。

(2) 電子ビームロッキング EELS 測定

3. の研究の方法で述べた電子ビームロッキング EELS 測定のオンライン制御システムを構築した。ビーム方位を系統的に変えて得た EELS データに多変量解析を施し、サイトごとのスペクトル成分を得た。その結果得られたスピネルの二つのサイトの Fe $L_{2,3}$ スペク

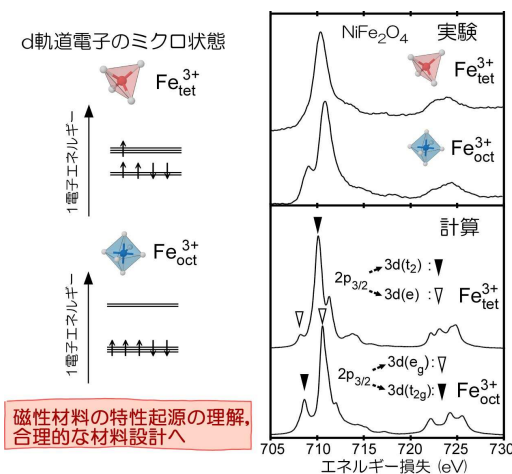


図 9. スピネル酸化物の原子サイトごとの Fe $L_{2,3}$ スペクトルとそれから示される 3d 電子配置.

トルを第一原理分子軌道法をベースにした配置換相互作用計算での理論スペクトルと比較した。図 9 での比較より、 $NiFe_2O_4$ における Fe の二種のサイトにおける d 電子の配置が明らかとなった。

$FeTiO_3$ 薄膜に関しても分析を試みたが、逆位相境界が試料に密に存在し、電子チャネリングに用いる回折スポットの強度が弱く、有意な電子チャネリング効果を見出せないでいる。打開策として、入射ビームの方向を固定し、EELS 検出器の CCD 位置で分解したスペクトルに現れる電子チャネリング効果を利用することが考えられる。すなわち、出射ビームの方位を変えたスペクトルを一度に得ることになるので、微弱かつ間隔の狭い回折スポットからも効率よく電子チャネリングの効果を引き出せると期待している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① K. Tatsumi and S. Muto, Local electronic structure analysis by site-selective ELNES using electron channeling and first-principles calculations, J. Phys.: Condens. Matter, 査読有, vol.21, 2009, 104213 (14 pages).
- ② Nishida, K. Tatsumi and S. Muto, Local electronic and atomic structures of Ce^{3+} -containing fluoride/oxide determined by TEM-EELS and first principles calculations, Mater. Trans., 査読有, vol.50, 2009, pp.952-958.
- ③ K. Iwasaki, T. Yamamoto, H. Yamane, T. Takeda, S. Arai, H. Miyazaki, K. Tatsumi, M. Yoshino, T. Ito, Y. Arita, S. Muto, T. Nagasaki and T. Matsui, Thermoelectric properties of $Ba_3Co_2O_6(CO_3)_{0.7}$ containing one-dimensional CoO_6 octahedral columns, J. Appl. Phys., 査読有, Vol.106, 2009, 034905.
- ④ 武藤 俊介, 巽 一蔵, 種々の電子状態評価技法の比較 — ELNES に基づく化学結合性の議論 —, 顕微鏡, 査読無し, Vol.44, 2009, pp. 191.
- ⑤ Y. Fujimichi, S. Muto, K. Tatsumi, T. Kawano and H. Yamane, Quantitative determination of site occupancy of multi-rare-earth elements doped into Ca_2SnO_4 phosphor by electron channeling microanalysis, J. Sol. Stat. Chem., 査読有, vol. 183, 2010, pp.2127-2132.
- ⑥ K. Tatsumi, S. Muto, I. Nishida and J. Rusz, Site-specific electronic configurations of Fe

3d states by energy loss by channeled electrons, Appl. Phys. Lett., 査読有, vol.96, 2010, 201911 (3 pages).

[学会発表] (計 14 件)

- ① 巽一蔵, 武藤俊介, 電子チャネリングを用いたサイト選択的電子分光の進展, 夏の電子顕微鏡解析技術フォーラム, 2010年8月20日, 国立女性教育会館
- ② K. Tatsumi, I. Nishida, S. Muto, and J. Ruzs, High angle resolution electron channeling electron spectroscopy to analyze valence states of transition metal ions in oxide ceramics, PRICM-7(第七回環太平洋先端材料とプロセス国際会議), 2010年8月4日, ケアンズ, オーストラリア
- ③ Y. Fujimichi, S. Muto, K. Tatsumi, H. Yamane and K. Kawano, Quantitative site Occupancy Determination of Multi-Rare-Earth Elements Doped in Ca_2SnO_4 Phosphor by Electron Channeling Microanalysis, The 2nd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculation (AMTC2), 2010年6月25日, 名古屋国際会議場
- ④ K. Tatsumi, I. Nishida, S. Muto and J. Ruzs, High Angle Resolution Site-selective EELS by Incident Beam Rocking, The 2nd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculation (AMTC2), 2010年6月25日, 名古屋国際会議場
- ⑤ S. Muto, Y. Fujimichi, K. Tatsumi, H. Yamane and T. Kawano, Site occupancy determination of Eu/Y doped in Ca_2SnO_4 phosphor by electron channeling microanalysis, E-MRS 2010 Spring Meeting, 2010年6月10日, Strasbourg, France
- ⑥ 巽一蔵、西田育生、武藤俊介、Ruzs Jan, 入射ビームロックによる高角度分解サイト選択的 EELS 分析:理論計算, 日本顕微鏡学会 第 66 回学術講演会, 2010年5月25日, 名古屋国際会議場
- ⑦ 武藤俊介、藤通有希、巽一蔵、山根久典、川野哲也, Eu, Y 添加 Ca_2SnO_4 赤色蛍光材料の電子チャネリング TEM-EELS/EDX による状態分析, 日本顕微鏡学会 第 66 回学術講演会, 2010年5月25日, 名古屋国際会議場
- ⑧ 巽一蔵、西田育生、武藤俊介、Ruzs Jan, 入射ビームロックによる高角度分解サイト選択的 EELS 分析:実験と定量評価, 日本顕微鏡学会 第 66 回学術講演会,

演会, 2010年5月24日, 名古屋国際会議場

- ⑨ 巽一蔵・武藤俊介・西田育生・Ján Ruzs, 電子チャネリングを利用したサイト選択的 EELS の理論計算と測定法の検討, 日本金属学会 2010年春期(第146回)大会, 2010年3月29日, 筑波大学
- ⑩ 巽一蔵・武藤俊介・西田育生・Ján Ruzs, 電子チャネリングを利用した遷移金属酸化物におけるサイト選択的 EELS とその理論計算, 日本セラミックス協会第22回秋季シンポジウム 2009年9月18日, 愛媛大学
- ⑪ 西田育生・巽一蔵・武藤俊介, 高角度分解電子チャネリング EELS によるサイト別電子状態・占有率の決定, 日本金属学会 2009年秋期(第145回)大会, 2009年9月16日, 京都大学
- ⑫ 巽一蔵・武藤俊介・西田育生・Ján Ruzs, 電子定在波 EELS によるスピネルフェライト中 Fe^{3+} の結晶場依存電子構造, 日本顕微鏡学会 第 65 回学術講演会, 2009年5月29日, 仙台国際センター
- ⑬ I. Nishida, K. Tatsumi and S. Muto, Detection of Fe^{3+} crystal field splits associated with T- and O-sites in spinel cobalt-ferrite, EDGE 2009, 2009年5月21日, カナダ バンプセンター
- ⑭ K. Tatsumi, I. Nishida, and S. Muto, Site-selective EELS analysis by utilizing electron channeling, multivariate curve resolution and first principles calculation, EDGE 2009, 2009年5月21日, カナダ バンプセンター

[その他]

ホームページ等

<http://www.nucl.nagoya-u.ac.jp/emu/sub/Tatsumi J.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

巽一蔵 (TATSUMI KAZUYOSHI)
名古屋大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号: 00372532

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし