

研究種目： 特定領域研究  
研究期間： 2007 ~ 2011  
課題番号： 19053004  
研究課題名（和文） 複合電子分光による機能元素電子状態解析

研究課題名（英文） Atomic Scale Modification

#### 研究代表者

武藤 俊介 (MUTO SHUNSUKE)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：20209985

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：透過電子顕微鏡、電子状態、スペクトラムイメージ、電子エネルギー損失分光、可視化、原子サイト選択的測定、機能元素

#### 1. 研究計画の概要

本班の役割分担は、高エネルギー電子を用いて機能元素の電子状態を定量的に計測・評価そして可視化するという新規材料創出にとって不可欠な基盤技術を、実材料への応用に展開することにある。具体的には(1)電子エネルギー損失分光法 (EELS) 及び軟 X 線発光分光 (SXES) において、特定の原子面、界面などにプローブ電子を局在 (電子チャネリング) させる位置選択的な電子状態評価を、実用材料に適用する、(2)多変量解析を応用した化学結合状態マッピングによる先端ナノテク材料の物性画像診断を実施する。

#### 2. 研究の進捗状況

##### (1) 機器開発・解析手法開発

①TEM 用 MCX-WDX システムの開発を行い、価電子帯の状態密度測定を可能にした。②既存の TEM を PC 制御することによって高角度分解能電子チャネリング電子分光 (HARECES) による原子位置選択的電子状態測定法を確立した。③オンライン積算スクリプトプログラム開発により TEM-EELS スペクトルのエネルギードリフトを補正し、積算することが可能となった。これにより微量元素の長時間の測定が可能となった。④多変量解析によって含まれる異なる化学状態を分離、分布表示が可能となり、いわゆる「物性画像診断法の開発」に成功した。

##### (2) 応用分析

①スピネルフェライトにおける遷移金属元

素の占有サイトと価数状態を定量的に評価した。②窒素をドーピングした可視光応答光触媒機能を持つチタニアにおいて、イオン注入法によって窒素の濃度勾配をつくり、可視光応答に効果的な窒素の電子状態及び最適窒素濃度を明らかにした。③リチウムイオン二次電池正極に対して STEM-EELS スペクトラムイメージングデータを取得し、本手法を適用して、繰り返し充放電に伴う劣化相の状態分析と空間分布を明らかにした。さらにリチウムの状態分析とその空間分布を得ることに初めて成功した。

##### (3) 新規材料開発への貢献

炭化/酸化処理をしたナノポーラスシリコンが強い白色発光を示すことを見だし、希土類フリー白色蛍光材料として実用化を目指している。

##### (4) 領域内融合研究

公募班・東北大学のグループによって新たに見いだされた蛍光材料  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4(\text{:Eu, Y ドーピング})$  について希土類占有サイトを ALCHEMI 法によって測定し、これまで X 線回折データのリートベルト解析法が主たる手法であった蛍光材料の希土類分析への応用可能性を示した。

#### 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している：本計画の遂行上で特に大きな問題点は生じておらず、むしろ以下の点において当初計画より進捗が早くなっている：

(1) TEM 用波長分散型 X 線分光器の開発は、ほ

ば当初の目標性能に達し、21 年度末までに EELS との複合化が図られる予定となっている。(2)更に HAREXES 法についても多変量解析の応用によるスペクトル分解法を開発し、かつ国際協力によって第一原理計算と動力学的電子回折理論との結合を通して定量解析への道も拓きつつあり、予定より大きな進捗を見せている。(3)上記の多変量スペクトル分解処理のスピノフとして、同じ数学的処理を STEM-EELS スペクトラムイメージデータに適用することで、異なる化学結合状態毎の空間分布可視化、すなわち「物性画像診断」法の確立に至った。

#### 4. 今後の研究の推進方策

(1)HARECES 法 (電子チャネリング EELS) の定量化と効率化(2)CL ホルダー開発とテスト(3)HARECES 法の実用材・実問題への適用(4)スペクトラムイメージングによる物性画像診断法の応用(5)公募班との連携(6)EELS、CL、WDX 分光の複合化による複合電子分光法の確立と多次元データキューブへの多変量解析拡張によるナノ領域物性可視化の完成

平成 21 年 9 月末に受けた中間評価において、現時点までの成果に高い評価 A を得ている。これまでに開発した基盤分析技術を実材料へと応用し、特に研究期間の後半には各班との連携に重点を置き、本研究領域としての成果を挙げることに努力したい。得られた成果をトップジャーナルに公表しておらず、この点についてさらなる努力が望まれる。

#### 5. 代表的な研究成果

(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 33 件)

1. S. Muto, K. Tatsumi, K. Ikeda and S. Orimo, Dehydriding process of  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> observed by transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy: J. Appl. Phys. 105 (2009) 123514 (4 pages). 査読有  
<http://hdl.handle.net/2237/12636>
2. K. Tatsumi and S. Muto, Local electronic structure analysis by site-selective ELNES using electron channeling and first-principles calculations: J. Phys.: Condens. Matter., Vol. 21 (2009) 104213 (14 pages). 査読有
3. S. Muto, Y. Sasano, K. Tatsumi, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi and Y. Ukyo, Capacity fading mechanism of LiNiO<sub>2</sub>-based lithium ion batteries: II. Diagnostic analyses of an active material by electron microscopy and spectroscopy: J. Electrochem. Soc. Vol. 156 (2009) A371-A377. 査読有

[学会発表] (計 63 件)

(以下全て国際会議招待講演)

1. S. Muto, Diagnostic analysis of Li ion secondary batteries by STEM-EELS/SI-MCR: Electrochemical Seminar, Paul-Scherrer Institute, Switzerland, 2009 年 10 月 12 日.
2. S. Muto, Diagnostic analysis of ion-beam induced nanostructures by S/TEM-EELS: XVIII-th International Materials Research Congress: Symposium 20: Beams and Materials: Ion Beams, Cancun, Mexico, 2009 年 8 月 19 日.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 発光体およびその製造方法

発明者: 石川由加里、柴田典義、A.V.Vasin、  
J. Salonen, 武藤俊介

権利者: (財)ファインセラミックセンター  
種類: 特許

番号: 特願 2009-18031

出願年月日: 2009 年 1 月 29 日

国内外の別: 国内