

令和元年6月12日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19101

研究課題名（和文）ナノ電子ビーム分光によるセラミックス一般粒界偏析機能元素の定量分析法開発

研究課題名（英文）Quantitative analysis of functional elements segregated in general ceramics grain boundaries using nano-electron probe spectroscopy

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、電子ビームロックングによる結晶中不純物の占有サイト分析法と高度スペクトルイメージング法を組み合わせ、任意の方位を持った結晶粒界に偏析する機能性ドーパントの規則配列構造及びそれに伴う特有の電子状態を抽出し定量解析するロバストな手法開発の試みである。収差補正機能を付加するためのビーム制御スクリプトを開発し、ビーム径を100nm以下にまで小さくした条件で平行照射することが可能となった。実際SrTiO₃の結晶粒界に適用したところ、粒界偏析したYによるチャネリング図形が得られ、Yが特定の原子コラム上に存在していることが示唆された。これらの成果は日本金属学会会報のレビューにまとめられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

機能材料において、構成元素の正確なサイト占有率や微量ドーパントの占有サイトを定量的に正確に知ることが、材料設計上きわめて重要である。多くの場合、X線回折データにリートベルト解析を適用することが標準的であるが、ナノ構造を持っている場合、原子番号の近接した元素を含む場合など、この手法が適用できない場合も多い。本研究で開発した手法はこのような制限を一切必要とせず、さらに組成変化に伴う原子位置の変位や、電気的中性条件のために導入される陰イオン空孔の解析へと拡張可能である。実際現在最も民間からの分析依頼が多い手法となっている。

研究成果の概要（英文）： This study aims to develop a robust scheme to identify the crystallographic sites where functional dopants segregated in general randomly-oriented grain boundaries occupy and their associated chemical states there by combining the dopant analysis using electron beam rocking and advanced spectral imaging techniques.

we developed a beam controlling software to correct the aberrations of electromagnetic lens of TEM, which enables the incident electron beam to illuminate a sample with parallelly focused on a area smaller than 100 nm in diameter.

The present method applied to a Y-doped SrTiO₃ grain boundary, and we successfully obtained the X-ray channeling signal from Y, suggesting that Y occupies particular atomic columns and also associated oxygen vacancies are introduced to compensate for the charge imbalance at the position next to the doped Y. The present results are summarized as a review report in the annual bulletin of Japan Institute of Metals.

研究分野：ナノ材料物性

キーワード：ナノ材料物性 透過電子顕微鏡 蛍光X線分析 解析・評価 セラミックス 結晶粒界

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

透過型電子顕微鏡分野では最新の収差補正走査透過電子顕微鏡 (AC-STEM) を駆使した原子コラム毎の直接分析によってドーパントの分布を直視し、その結果と理論計算を組み合わせることでマクロな機能発現の理解において大きな成果を挙げていることは間違いない。しかしこのような原子レベル観察のためにはきわめて薄い試料にナノビームを正確に低次晶帯軸に沿って入射させる技術を要する。また元素マップ/分光スペクトルを原子コラム分解能で取得するには高感度検出器を要するのみならず試料ドリフト、ビーム損傷などの様々なファクターを最適化する必要がある。

一方我々のグループが開発したビームロッキング統計ALCHEMI (BR-St-ALCHEMI: 図1) 法は、厚い試料、任意の結晶方位でドーパントの占有位置と占有率の精密な定量分析が可能である。最近我々はBR-St-ALCHEMI と動力学的弾性/非弾性電子散乱理論計算を組み合わせ、ドーパントが結晶学的に複数の非等価サイトを占める場合に拡張し (M. Ohtsuka and S. Muto, et al, *Microscopy*, **65**, 127-137 (2016))、従来放射光や中性子などの大型施設利用による回折結晶学的手法でさえも困難であった周期律表で隣接する元素や軽元素不純物の分析を可能にした。これは電子回折条件によって電子チャネリングを起源とするブロッホ波の励起確率を変化させ、各元素から放射される特性X線の強度分布が占有サイト対称性を反映することに由来する。多結晶セラミックスへの希土類元素添加の機能向上メカニズムは、上記原子コラム分解能STEM分析によって結晶粒界への秩序だった偏析によるものであることがまさしく劇的に明らかになったが、粒界における各原子サイトにどれだけの不純物が偏析しているかの定量的な情報は未だに明らかになっていない。

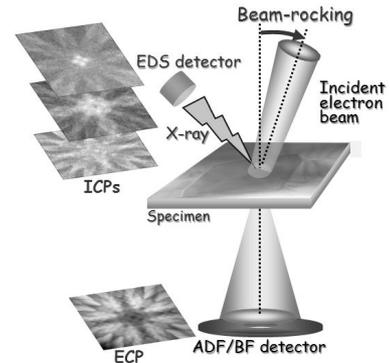


図 1 BR-St-ALCHEMI 法の概念模式図。

2. 研究の目的

本研究の目的は、当研究グループが独自に開発した電子ビームロッキングを利用した電子分光による結晶中不純物の占有サイト分析法と高度スペクトルイメージング法を組み合わせ、結晶粒界に偏析する機能性ドーパントの規則配列構造及びそれに伴う特有の電子状態を抽出し定量解析するロバストな手法開発の試みである。我々のグループで独自に開発したビームロッキング統計ALCHEMI (BR-St-ALCHEMI) 法を、粒界を跨ぐ領域に適用し、任意の方位を持つ粒界に局在しているブロッホ波モードを励起し、それに伴う不純物からの蛍光X線パターン及び電子エネルギー損失分光スペクトル (EELS) から、粒界構造・不純物占有サイト/占有率及び化学結合状態を定量的に解析する手法開発に取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) 試料及びターゲットとなる結晶粒界構造の選定 (武藤, 大塚)

ターゲット試料としてYドーパ多結晶 α - Al_2O_3 (アルミナ) (多結晶焼結体) を選択した。現在のビームロッキング法に適した粒径数ミクロンの試料を調整。

(2) BR-St-ALCHEMI データ取得 (武藤及び大学院生)

上記(1)で得られた試料に対し、ランダムな方位の結晶の組み合わせた様々なタイプの粒界から実際のデータ取得を行った。この際いくつかの新たな試みを導入した: 粒界部分からの情報割合を増やすためにできる限り縮小した電子プローブで平行照射したい。そこで収束角を小さく

保ってビーム径を縮小するモードに対応するレンズデータを探査，この際ロッキングのピボットポイントが動く（集束レンズの収差に起因する）問題に対して，ハードウェア上では無くビーム制御プログラムに収差補正機能を付加する．このことはビーム制御スクリプト「QED」（HREM リサーチ社提供）を通じて可能である．数値目標として最小ビーム径（直径）50 nm で収束半角3 mrad 以下を設定した．

結晶粒単独のICP を粒界上で得られたホスト原子ICP から減算することによってホスト元素の粒界局在モードを分離，得られたドーパント元素ICP（図2 参照）とに St-ALCHEMI を適用して占有率・粒界偏析濃度の算出を等価なホスト元素コラム毎に実施した．

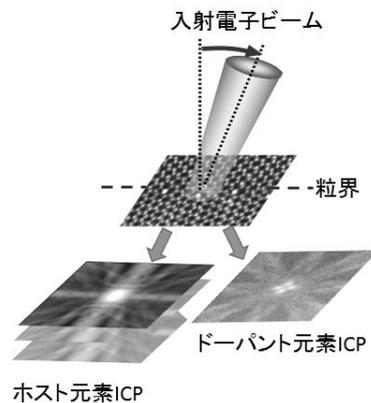


図2 粒界上で St-ALCHEMI 法を実施する概念模式図．

4．研究成果

(1)集束レンズの収差に起因するロッキングのピボットポイントが動く問題に対して，ビーム制御プログラムに収差補正機能を付加するためのビーム制御スクリプトを開発した．これによってこれまで1 μm という制限のあったビーム径を100nm以下にまで小さくした条件で平行照射することが可能となり，かつその条件でのビームロッキング時に殆どピボットポイントが動かないことを確認した．

(2)実際にYを添加して粒界偏析したαアルミナの結晶粒界を跨ぐ領域においてビームロッキング蛍光X線測定を実施したところ，粒界偏析した希土類元素のイオン化チャネリング図形（ICP）は，粒界上部の結晶における陽イオンのICPと同様であることがわかった．すなわち少なくともY原子はAlサイトに関連した場所を粒界で占めていることが示唆された．

(3) 次世代ジェットエンジンタービンブレード材料として有望視されているY₂Ti₂O₇酸化物セラミックスに添加されたAlはTiサイトを多く占めることがわかった．この添加によって生じる電荷バランスをとるためにわずかに導入される酸素空孔の結晶学的位置を統計的ALCHEMI法と動力学電子非弾性散乱理論の組み合わせによって調べ，酸素空孔はTi⁴⁺サイトを置換したAl³⁺に隣接した位置に導入されることが明らかになった．

(4) SrCuO系超伝導物質のCu-O面のホール濃度測定およびW型フェライト材料のFeサイト毎の価数測定を行うなど実際の応用へと拡張しつつある（学会発表参照）．

以上の成果は日本金属学会学会報の招待レビュー論文にまとめられた。

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

大塚 真弘，武藤 俊介，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，日本金属学会会報「まてりあ」，査読有，58 巻，2019，73-76

Y. Yamamoto, M. Ohtsuka, Y. Azuma, T. Takahashi, S. Muto, Cation mixing in LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ positive electrode material studied using high angular resolution electron channeling X-ray spectroscopy, *J. Power Sources*, 査読有, Vol. 401, 2018, 263-270

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.100>

J. Spiegelberg, S. Muto, M. Ohtsuka, K. Pelckmans, J. Ruzs, Unmixing hyperspectral data by using signal subspace sampling, *Ultramicroscopy*, 査読有, Vol. 182, 2017, 205-211

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.07.009>

〔学会発表〕(計 15 件)

大塚真弘，柳原颯太，武藤俊介，阿南義弘，電子チャネリング効果を利用した W 型フェライト SrFe_{18-x}Zn_xO₂₇ のサイト選択的電子状態分析，日本金属学会 2019 年春期(第 164 回)講演大会，2019 年

大塚真弘, 汎用分析電子顕微鏡による電子チャネリング効果を活用した結晶材料定量分析の進展, 環境調和材料研究会 (招待講演), 2019 年

M. Ohtsuka, S. Yanagihara, J. Spiegelberg, J. Rusz, S. Muto, Multiway hyperspectral data analysis of trace element/valence-state in W-type ferrite magnet by concurrent high-angular resolution electron channeling X-ray/electron spectroscopy, 19th International Microscopy Congress (IMC19) (国際学会), 2018 年

K. Oda, M. Ohtsuka, M. Tanaka, S. Kitaoka, S. Muto, Trace dopant/oxygen vacancy site determination in Al-doped $Y_2Ti_2O_7$ by 2D electron channeling EDX analysis, 19th International Microscopy Congress (IMC19) (国際学会), 2018 年

Y. Igami, M. Ohtsuka, A. Miyake, T. Kuribayashi, S. Toh, S. Muto, Determination of site occupancy from micrometric regions in minerals by high angular resolution electron channeling X-ray spectroscopy, 19th International Microscopy Congress (IMC19) (国際学会), 2018 年

織田健嗣, 大塚真弘, 武藤俊介, 田中誠, 北岡諭, 耐環境セラミックス保護膜中の添加元素及び酸素欠損サイトの HAREXCS 法による評価, 日本顕微鏡学会第 74 回学術講演会, 2018 年

大塚真弘, 石塚顕在, 武藤俊介, ビーム制御プラグイン QED を利用した高角度分解能電子チャネリング X 線/電子分光分析, 日本顕微鏡学会第 74 回学術講演会, 2018 年

阿南義弘, 鈴木啓幸, 大塚真弘, 武藤俊介, 拡張統計アルケミ法による $ThMn_{12}$ 型磁石材料中の添加元素置換サイト計測, 日本顕微鏡学会第 74 回学術講演会, 2018 年

K. Oda, M. Ohtsuka, S. Muto, M. Tanaka, S. Kitaoka, Quantitative atomic-site-analysis of functional dopants by electron-channeling-enhanced microanalysis, International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS2017) (国際学会), 2017 年

Y. Anan, Y. Kobayashi, M. Ohtsuka, S. Muto, Quantitative analysis of dopant site occupancies in Zn-doped W-type ferrite magnets using extended statistical ALCHEMI method, 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices'17 (ALC'17) (国際学会), 2017 年

大塚真弘, 武藤俊介, ビームロッキング複合電子顕微分光ハイパースペクトルデータのマルチウェイ解析, 日本金属学会 2017 年秋期 (第 161 回) 講演大会, 2017 年

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 (招待講演), 2017 年

織田健嗣, 大塚真弘, 武藤俊介, 田中誠, 北岡諭, ビームロッキング TEM-EDX 分析を用いた耐環境保護膜中の微量添加物占有サイト及び酸素欠損サイトの同定, 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会, 2017 年

大塚真弘, 山田嗣人, 大林和重, 武藤俊介, 統計的 ALCHEMI 法を用いた $K_{1-x}Na_xNbO_3$ 系無鉛圧電材料の添加元素置換サイト解析, 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会, 2017 年

阿南義弘, 小林義徳, 大塚真弘, 武藤俊介, 拡張統計アルケミ法による W 型フェライト磁石中の添加 Zn 置換サイト計測, 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会, 2017 年

[その他]

ホームページ等

<http://www.nanoscopy.imass.nagoya-u.ac.jp/service.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名 : 大塚 真弘

ローマ字氏名 : (OHTSUKA, masahiro)

所属研究機関名 : 名古屋大学

部局名 : 大学院工学研究科

職名 : 助教

研究者番号 (8 桁) : 60646529

(2)研究協力者

研究協力者氏名 : 伊神 洋平

ローマ字氏名 : (IGAMI , yohei)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。