

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13991

研究課題名（和文）電子チャネリングX線分光と電子回折マッピングによる不純物占有サイト解析法の拡張

研究課題名（英文）Extension of dopant occupation site analysis by electron channeling X-ray spectroscopy and electron diffraction mapping

研究代表者

大塚 真弘 (Ohtsuka, Masahiro)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・講師

研究者番号：60646529

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、透過電子顕微鏡分析において高エネルギー電子が結晶材料中の特定の結晶学的サイトに偏って伝播する電子チャネリング効果を利用してサイト毎の物性状態を計測する分析手法を発展させ、局所領域測定や複数の分光/像信号の同時分析による微量状態分析を実現させることを目的とした。先ず、電子顕微鏡をスクリプト制御するプラグインの改良により、局所領域を狙って各種信号を自動で同時取得できるシステムを構築した。また、理論計算アルゴリズムの拡張や高精度化により、多層膜材料や酸化物セラミックス材料中の酸素空孔の占有サイト解析などが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

不純物元素の微量添加は材料物性を制御する常套手段の一つであり、不純物元素がどこを占有しているかを知ることが材料機能発現を理解する上で重要である。このような添加不純物元素の占有サイトの評価においては、X線や中性子による回折結晶学的手法が標準的ツールであり、近年では走査透過電子顕微鏡による原子分解能での元素マッピングが現実的になりつつあるが、複雑かつあまり綺麗ではない実用材料の分析においてはいくつかの問題が生じる場合がある。本研究を通して開発を進めている分析手法は、企業で取り扱われるような実用材料分析へと応用しやすく、既にいくつかの共同研究に展開している。

研究成果の概要（英文）：This study aims to extend the site-selective chemical analysis based on the electron channeling effect, in which incident high-energy electrons are localized along a particular crystallographic site inside a crystalline specimen, by achieving such as a local area analysis and a trace chemical state analysis. By improving an existing beam controlling software, we have developed a measurement system which can fix the electron probe position within a few tens nanometers area, and perform a synchronized acquisition of various spectroscopic and image signals. This analysis method has achieved to analyze multilayer structures by our extension of theoretical calculation algorithm; and it also became possible to determine trace oxygen vacancy sites.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：透過電子顕微鏡 蛍光X線分光 電子エネルギー損失分光 電子回折 動力学的電子回折理論 電子チャネリング効果 解析・評価

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。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

不純物元素の微量添加は材料物性を制御する常套手段の一つであり、不純物元素の占有サイトを定量的に知ることは材料機能発現を理解する上で極めて重要である。申請者はこれまで、透過電子顕微鏡(TEM)において結晶に入射した電子が多重散乱(動力的電子散乱・回折)によって形成する電子定在波が電子回折条件に応じて特定の原子サイトを強調して伝播する電子チャネリング効果を活用するサイト選択的分析手法に、動力的弾性/非弾性電子散乱理論計算や統計的データ解析手法を組み合わせることで微量元素を定量的に評価する手法の開発・拡張を進めてきた(Ohtsuka *et al.*, *Microscopy*, **65**, 127(2016); Muto & Ohtsuka, *Prog. Cryst. Growth. Matter.*, **63**, 40 (2017))。

電子顕微鏡分野において古く **ALCHEMI** 法として知られているこの種のサイト選択的分析手法においては、図 1 のように結晶材料に入射させた電子ビームのロッキングすることに基づく電子回折条件の連続的な変化に応じたエネルギー分散型 X 線分光(EDX)や電子エネルギー損失分光(EELS)、カソードルミネッセンス(CL)分光などのスペクトルの強度・形状変化に個別に着目した解析が行われてきたが、申請者らは複数の異なる分光スペクトルを同時に収集することで単一種類のスペクトルデータだけでは取り出せないような微量信号の抽出が可能であることを見出した。具体的には、EDX 及び EELS ハイパースペクトルデータを連動取得し、これらのデータセットを連立して解く形式で情報統計学におけるスペクトル分解手法を適用することで占有サイトや化学状態を識別したスペクトル成分を得られ、数%程度しか含まれない添加不純物元素の占有サイトだけでなくそのサイトに関する化学状態を計測できることがわかった(大塚 他, 日本金属学会(2017))。

本課題の実施にあたっては、上記のような複数の異なる信号の連動取得に関する本手法の発展を一つの軸としつつ、従来から残存している問題点(複雑な結晶構造に対して適用できない場合があることやビーム径が大きいことによる局所領域測定の難しさなど)を改善することを目指して掲げ、研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では、微小結晶粒や格子欠陥近傍などの局所領域測定を見越した微小かつ平行度の高い電子ビームを試料表面上の一点で正しく固定したままビームロッキングを行い、ロッキングと連動して EDX や EELS などの異なる分光スペクトル、電子回折像などを収集する計測システムを確立することを第一目標とし、これらを連立して評価する解析アルゴリズムを確立することを狙った。また、申請者らは特定元素が複数の結晶学的サイトを占有するような複雑な材料に対しても動力的弾性/非弾性電子散乱理論計算を活用することで、本手法の適用対象を上げられることを示してきたが(Ohtsuka *et al.*, *Microscopy*, **65**, 127(2016))、その更なる進展として、異なる結晶相が電子線の伝播方向に重なった系や結晶粒界などへの適用可能性についても検討をすることを目的とした。これらを通して、局所領域を狙って不純物元素の占有サイトと化学状態をモデルフリーに定量マッピングする技術を開発し、実用材料における結晶中に拡散した不純物のナノ物性状態とマクロな材料物性の関係を明らかにすることが大枠としての研究目標である。

3. 研究の方法

上記目標の実現のため、まずは電子顕微鏡において十分な平行度を維持した微小プローブを形成するレンズ条件を探索し、電磁レンズや偏向コイルをスクリプト制御することでビームロッキングにその照射位置のずれを補正しながら複数のスペクトル信号や像を自動測定するシステムの開発を進めた。微小領域測定の実用としては、セラミックス材料の人工粒界を適用対象としてビームロッキング分析の格子欠陥への適用試験を行った。これと並行して、同時取得する信号として従来は取り扱っていなかった電子回折像を計測するため、ビームロッキングの際に取得或いはポスト処理で形成することが可能なプリセッション電子回折像のテスト測定と基礎検討、理論計算用コードの開発などを行った。

動力的弾性/非弾性電子散乱理論計算を用いた複雑な材料系への本手法の拡張とし、異なる結晶相が重なった多層膜を解析するための計算コードの開発とそのリチウムイオン電池正極材料の分析への応用などを行った。また、その他の理論計算を用いた解析方法の応用として、機能性耐環境セラミックスにおける元素添加に付随して僅かに導入された酸素空孔の占有サイトを実験・理論計算の精密比較によって明らかにする試みも行った。

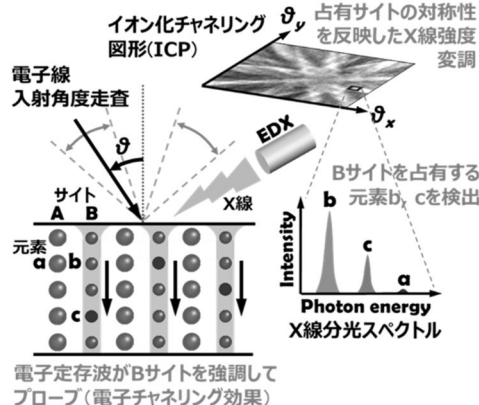


図1: 電子チャネリング効果を用いて特定サイトをプローブする分析方法の例。

4. 研究成果

(1) 局所領域分析が可能なビームロッキング複合データ取得システムの開発

ビームロッキングを実施する際に問題となる集束レンズの収差に起因したビーム照射位置(ピボットポイント)のずれを抑制するため、この収差の影響を補正する機能を有するビームロッキング下で電子回折像を取得するための電子顕微鏡制御プラグインを改良し、各種スペクトルデータや像データを自動取得できるシステムを構築した。これにより、申請者の所属研究グループで所有する熱電子銃型の透過電子顕微鏡において収束角度 3 mrad 以下で(ピボットポイントの補正しきれない僅かなずれを含めた)実効的なビーム径が 50 nm 程度の微小プローブを利用した測定が可能となった。

(2) 開発した測定システムによる試験測定

図 2 のように、SrTiO₃ 試料などの標準試料を対象として上記開発システムによる試験測定を行った。ビームロッキング下で取得した EDX ハイパースペクトルデータから抽出した図 2(a-c) の X 線イオン化チャネリング図形は、収差補正を伴わない偏向コイルのハードウェア制御システムと同等の結果が取得できた。また、同様に取得可能である電子回折像のハイパースペクトルデータからも図 2(d) のようにプリセッション電子回折像が抽出可能であることも確認できた。

既に X 線イオン化チャネリング図形を高速に理論計算する計算コードは開発済みであるが、これに電子回折像(プリセッション電子回折像など)の計算機能を追加し、図 2(e) のように実験を良く再現できている。

現在、SrTiO₃ や Al₂O₃ の粒界を狙った分析を進めており、まだ予備的な結果しか得られていないが、本手法は界面などの局所領域分析へと拡張されつつある。

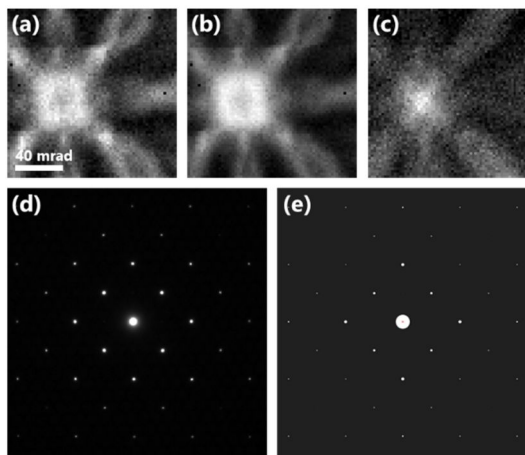


図 2 : SrTiO₃ 試料による試験測定結果. (a-c) Sr-L, Ti-K, O-K 線による X 線イオン化チャネリング図形. (d) ロッキング下で取得した電子回折像データセットから整形したプリセッション電子回折像. (e) プリセッション電子回折像の理論計算結果.

(3) 多層膜分析への拡張

電子チャネリング効果を活用したビームロッキング分析は従来一つの結晶相に対して適用するものであり、異なる複数の結晶相が電子線の伝播方向に重なった系には適用できなかった。そこで、開発済みの Bloch 波法に基づく動力的弾性/非弾性電子散乱理論計算コードに layer-by-layer 法による多層膜モデルの計算手法を取り入れ、多層膜に関する X 線イオン化チャネリング図形や電子チャネリング図形の理論計算を可能とし、これと実験結果を比較することで多層膜の分析を実現した。

リチウムイオン電池正極材料 LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ において、充放電によって生じた劣化相中に見られる異なる三つの相がどのような配置・割合で存在しているのかを上記計算コードによる理論計算結果との比較検討により解析した。いくつかのモデルとの検証の結果、これらの三相は薄片試料中の電子線伝播方向でなくそれに垂直な方向に配列していることや、各相の割合を定量化することができた。

(4) 酸素空孔サイトの分析

航空機エンジン中の耐環境セラミックス部材として有望視されている微量 Al 添加 Y₂Ti₂O₇ における Al の占有サイトを X 線イオン化チャネリング図形の統計的解析(統計的 ALCHEMI 法)を適用して評価した結果、Al³⁺が Y³⁺よりも寧ろ Ti⁴⁺を置換することが明らかとなり、電気的中性条件の要請から酸素空孔の存在が示唆された。酸素空孔の優先占有サイトを評価するため、実験的に取得した O-K 線の X 線イオン化チャネリング図形と第一原理計算により構築した構造モデルによる動力的弾性/非弾性電子散乱理論計算結果を詳細に比較したところ、酸素空孔は Ti⁴⁺サイトに隣接した酸素サイトに優先的に存在することが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masahiro Ohtsuka, Shunsuke Muto	4. 巻 58
2. 論文標題 Recent Development of Quantitative Microanalysis Method Based on Electron Channeling Effects in Crystalline Materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materia Japan	6. 最初と最後の頁 73-76
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.2320/materia.58.73	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yu Yamamoto, Masahiro Ohtsuka, Yusuke Azuma, Teruo Takahashi, Shunsuke Muto	4. 巻 401
2. 論文標題 Cation mixing in LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ positive electrode material studied using high angular resolution electron channeling X-ray spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 263-270
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 三宅亮, 瀬戸雄介, 伊神洋平, 大塚真弘
2. 発表標題 Precession electron diffraction法の鉍物への適用と評価
3. 学会等名 日本鉍物科学会 2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大塚真弘
2. 発表標題 電子チャネリング効果 動力学的回折 を活用したサイト選択的結晶材料分析
3. 学会等名 第9回極限物質科学研究会(動力学的回折理論による結晶構造解析) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大塚真弘
2. 発表標題 ビームロッキング EDS/EELS分析：電子チャネリング効果を活用したサイト選択 的定量組成・電子状態評価
3. 学会等名 第35回分析電子顕微鏡討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武藤俊介, 大塚真弘
2. 発表標題 電子チャネリングを利用した元素/サイト選択 的化学分析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀬戸雄介, 大塚真弘, 伊神洋平, 三宅亮
2. 発表標題 電子回折解析のためのGUIソフトウェアの開発
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿南義弘, 大塚真弘, 武藤俊介
2. 発表標題 電子線チャネリングX線分光装置の開発
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大塚真弘, 武藤俊介, Ognjen Milat
2. 発表標題 電子チャネリング効果を利用した梯子型超伝導 物質Sr14Cu24O41におけるホール分布評価
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大塚真弘, 柳原颯太, 武藤俊介, 阿南義弘
2. 発表標題 電子チャネリング効果を利用したW型フェライトSrFe18-xZnxO27のサイト選択的電子状態分析
3. 学会等名 日本金属学会 2019年春期(第164回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大塚真弘
2. 発表標題 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
3. 学会等名 環境調和材料研究会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masahiro Ohtsuka, Souta Yanagihara, Jakob Spiegelberg, Jan Ruzs and Shunsuke Muto
2. 発表標題 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
3. 学会等名 19th International Microscopy Congress (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenji Oda, Masahiro Ohtsuka, Makoto Tanaka, Satoshi Kitaoka and Shunsuke Muto
2. 発表標題 Trace dopant/oxygen vacancy site determination in Al-doped Y2Ti2O7 by 2D electron channeling EDX analysis
3. 学会等名 19th International Microscopy Congress (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 織田健嗣, 大塚真弘, 武藤俊介, 田中誠, 北岡諭
2. 発表標題 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HARECXS法による評価
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第74回学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大塚真弘, 石塚顕在, 武藤俊介
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第74回学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大塚真弘, 石塚顕在, 武藤俊介
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第74回学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----