

令和 3 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K21838

研究課題名(和文)3d遷移金属元素の酸化状態・スピン状態イメージング法の開拓

研究課題名(英文)Development of mapping method of valency and spin state of 3d transition metal elements

研究代表者

寺内 正己(Terauchi, Masami)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：30192652

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文):高出力・大容量2次電池やリチウムイオン電池強誘電体の機能と直結する3d遷移金属元素の酸化状態・スピン状態の実空間分布の計測手法開拓を目指し、軟X線発光分光法(SXES)と電子顕微鏡法を組み合わせた測定装置の製作と基礎的応用を行った。

(1)汎用装置の2倍の解像度を目指した装置の設計・試作を行い、2.2倍の解像度を有するSXES装置の製作に成功した。

(2)Mn酸化物、Fe酸化物、Cu酸化物の系統的なL発光測定とその比較から、価数変化に伴うLピーク位置シフトが検出可能であり、かつ、磁気モーメントの大きなMnOやFe酸化物のL1発光ピークにはスピン軌道相互作用に起因する肩状構造の検出を可能とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

社会を豊かで持続可能なものにするためには、高機能マテリアル開発のスピードアップが必須である。そのためには、合成物質の高精度な評価のハイスループット化とその合成プロセスへのフィードバックが必要不可欠である。開発を目指している新たな顕微SXES手法による価数状態・スピン状態分析技術は、世界でいまだ開拓されていない分析技術分野である。また、これまでにないナノとマクロの中間的空間スケールでの分析技術という特徴を有する。これを実現して社会へ普及させることで、機能性材料開発のスピードアップに貢献できる。

研究成果の概要(英文):Performance of functional materials, such as large-capacity rechargeable battery materials, depends on the valency and its spin state of 3d transition metal elements. To reveal the distribution of those states, a high energy resolution soft X-ray emission spectroscopy (SXES) method is aimed to combine with electron microscopy.

(1) A larger energy dispersion SXES spectrometer was designed, manufactured and attached to an electron probe microanalyzer. The resolution was evaluated to be 2.2 times larger than that of a conventional SXES instrument for electron microscope.

(2) Systematic measurements of L-emission of Mn, Fe, Cu, and those oxides were done. a) Clear detection of chemical shifts in L_α-emission peak due to different valency was achieved. 2) Additional shoulder structure due to a spin-orbit interaction between a magnetic moment of 3d-shell and the spin of 3s core-hole was successfully observed as an additional shoulder structure of L_α-emission peak.

研究分野：物性物理

キーワード：3d遷移金属元素 軟X線発光分光 価電子状態 スピン状態

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 3d 遷移金属元素は、リチウム 2 次電池の正極材料やチタン酸バリウムに代表される実用誘電材料における主役元素である。これら実用材料の特性評価において、3d 遷移金属元素の化学状態 (価数、結合状態) を知ることは極めて重要である。実用材料においては、不均一で非平衡状態における 3d 遷移金属元素の状態を知ることが求められている。このような場合、顕微鏡技術、とりわけ電子顕微鏡技術を基盤とした分析技術を用いることは、元素の化学状態にとどまらず、マクロなスケールの材料中における不均一性と材料機能の関係を明らかにするうえでも極めて重要である。

(2) 我々が長年開発してきた電子顕微鏡に装着できる軟 X 線分光装置を用いると、全ての 3d 遷移金属元素の L 発光を、従来の汎用 X 線分光装置 (EDS) の 100 倍のエネルギー分解能で測定可能であり、元素の酸化状態 (価数) やスピンの情報を得られる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、高出力・大容量 2 次電池やリラクサー強誘電体などの機能と直結している 3d 遷移金属元素の酸化状態・スピン状態の空間分布を可視化する手法の開拓を行う。3d 遷移金属元素の酸化状態・スピン状態の空間分布の可視化は、放射光での偏光吸収実験や XAFS タイコグラフィ実験などで行われているが、反結合状態を計測しており、物性を担っている結合電子の状態を計測していない。一方、我々が開発してきた電子顕微鏡用軟 X 線発光分光装置を用いると、結合電子のエネルギー状態を知ることができる。本研究では、現有の軟 X 線発光分光器を改造して分解能を向上させ、遷移金属 L 発光の高分解能計測から酸化状態・スピン状態の計測が可能であることを示すことが目的である。これが可能となれば、汎用のスペクトルマッピング電子顕微鏡に装着することで、3d 遷移金属元素の酸化状態・スピン状態マップ計測法が可能となる。

3. 研究の方法

(1) 現有分光器の改造による計測分解能の向上：汎用機の 2 倍の分散を有する分光器の設計・試作、および、高解像度検出器を採用してマイクロプローブアナライザに実装し、これまでの装置の分解能を 2 倍以上向上させる。

(2) 価数状態及びスピン状態の情報検出の実証のため、開発した装置を用いて遷移金属及びその酸化物から L 発光スペクトルを系統的に測定し、A) 酸化数変化に伴う化学シフトの明瞭な検出、B) 3d 殻磁気モーメントの有無に依存したスピン軌道相互作用によるスペクトル構造の検出の有無を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 高分解能 SXES 装置の試作と評価

回折格子から検出器までの距離が汎用装置

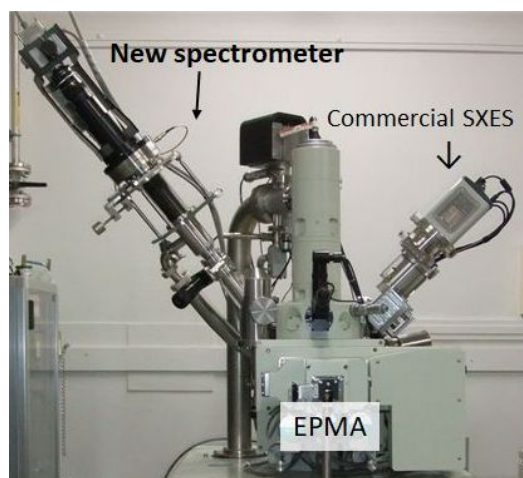


図 1 EPMA に装着した新分光器 (左側)。

の2倍となる分光装置の設計・試作を行い、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)に装着した(図1)。この装置用に、6 μ mピッチのマルチチャンネル検出器と高解像度CMOSカメラを組合せた検出器を作製して搭載した。分光器、検出器の最適条件を見出して測定した結果、汎用SXES装置に比べ2.2倍の解像度であることを確認した。図2には、LaB6から測定したB-K発光スペクトルを示す。スペクトル強度の右端に、金属であることを示すフェルミ端(E_F)が観測されている。

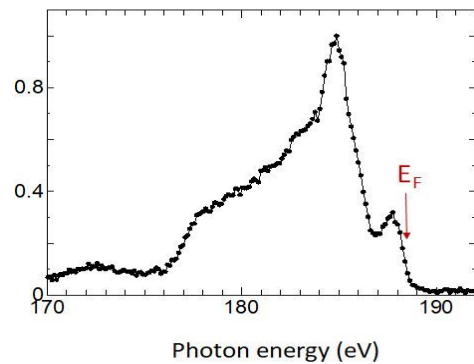


図2 LaB6のB-K発光スペクトル

(2) 3d遷移金属化合物への応用と価数状態・スピン状態の計測と評価

3d遷移金属元素とその酸化物(Mn酸化物、Fe酸化物、Cu酸化物)のL発光(L α 、L β)スペクトルの系統的測定と比較から、以下の成果を得た。

A) Fe, Fe₃O₄, Fe₂O₃から得たFe-L発光スペクトルを図3に示す。高分解能化により、Fe₂O₃のL α ピーク位置がFeのそれに比べ高エネルギー側に擦れていることが明瞭に観測できるようになった。このピーク位置のずれは、Fe₂O₃中のFe原子の価電子数がFe金属に比べ減少していることを示している。また、これまで汎用SXES装置やEPMAでは観測できていなかった、Feの2価と3価の混在に起因するFe₃O₄のL β 発光ピークの2価、3価スプリットの測定に成功し、学会で報告した。

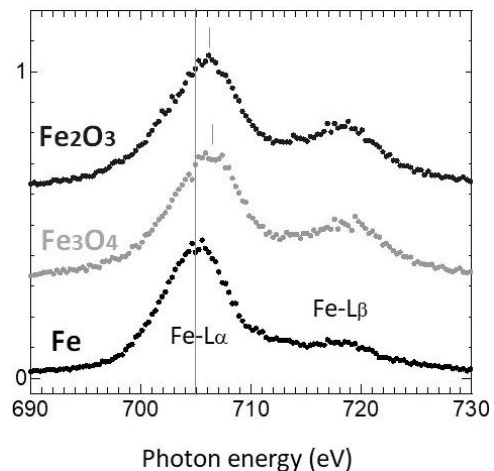


図3 Fe-L発光スペクトル

B) 3d殻磁気モーメントが大きなMnOやFe酸化物のL β 発光ピークの低エネルギー側にスピン軌道相互作用に起因する肩状構造が出現する(図4)ことを明らかにした。FeではL β ピークの強度分布はほぼ対照的であるが、Fe₃O₄およびFe₂O₃のL β ピークの強度分布には、ピークの低エネルギー側に肩状構造が観測されている。ピーク分離処理を行ったところ、スピン軌道相互作用エネルギーが約3eVであった。これは、終状態における3s軌道のホールのスピンと、3d軌道の磁気モーメントとの相互作用と考えられる。一方、光電子分光法での3s励起スペクトルで報告されているスピン軌道相互作用は5eV程度である。この大きさの違いは、X線発光の前段階である2p内殻電子の励起状態において、励起電子が3d軌道に逆スピンで励起されているとして解釈できることが明らかとなった。

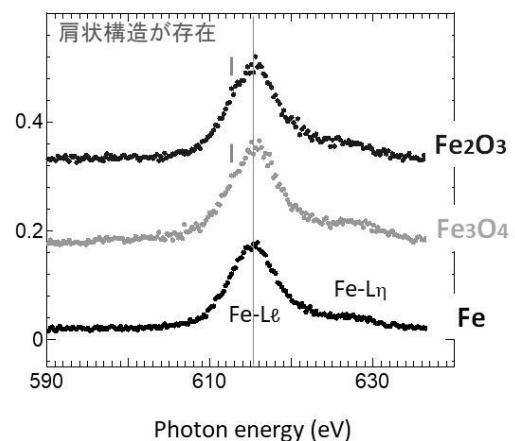


図4 L β 線へのスピン軌道相互作用の効果

以上により、電子顕微鏡と高分解能SXESの組み合わせにより、3d遷移金属元素の酸化状態・

スピン状態の実空間分布を調べる実験手法の基礎が確立できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Masami Terauchi | 4. 巻 68 |
| 2. 論文標題 Information of valence charge of 3d transition metal elements observed in L-emission spectra | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Microscopy | 6. 最初と最後の頁 330-337 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/jmicro/dfz 020 | 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 H. Morito, S. Shibano, T. Yamada, K. Ikeda, M. Terauchi, R.V. Belosludov and H. Yamane | 4. 巻 120 |
| 2. 論文標題 Synthesis and electrical conductivity of Na ₃ B ₂ O | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Solid State Sciences | 6. 最初と最後の頁 106166-1-5 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106166 | 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 M. Terauchi, T. Hatano, M. Koike, A.S. Pirozhkov, H. Sasai, T. Nagano, M. Takakura and T. Murano | 4. 巻 891 |
| 2. 論文標題 Recent developments in soft X-ray emission spectroscopy microscopy | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering | 6. 最初と最後の頁 012022-1-11 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1757-899X/891/1/012022 | 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 T. Nishiyama, H. Ohfuji, K. Fukuba, M. Terauchi, U. Nishi, K. Harada, K. Unoki, Y. Moribe, A. Yoshiasa, S. Ishimaru, Y. Mori, M. Shigeno, and S. Arai | 4. 巻 10 |
| 2. 論文標題 Microdiamond in a low-grade metapelite from a Cretaceous subduction complex, western Kyushu, Japan | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Scientific Reports | 6. 最初と最後の頁 11645-1-11 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-68599-7 | 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 R. Okamoto and M. Terauchi | 4. 巻 70 |
| 2. 論文標題 Electron transfer in LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄ during charging studied with soft X-ray spectrometry | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Microscopy | 6. 最初と最後の頁 1-11 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/jmicro/dfab014 | 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11件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 4件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 M. Terauchi, T. Hatano, M. Koike, Alexander S. Pirozhkov, H. Sasai, T. Nagano, M. Takakura and T. Murano |
| 2. 発表標題 Recent Progresses in Soft X-ray Emission Spectroscopy |
| 3. 学会等名 European Microbeam Analysis Society (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 M. Terauchi |
| 2. 発表標題 Information of valence charge of 3d transition metal elements observed in L-emission spectra |
| 3. 学会等名 Microbeam and Microanalysis (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 M. Terauchi and Y. Sato |
| 2. 発表標題 Chemical State Mapping of Amorphous Carbon Films by Soft X-ray Emission Spectroscopy |
| 3. 学会等名 Microbeam and Microanalysis (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 M. Terauchi, Y. Sato and M. Takeda |
| 2. 発表標題 Functional imaging of p/n-controlled CaB6 and SrB6 bulk specimens by soft X-ray emission spectroscopy microscope |
| 3. 学会等名 International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 寺内正己、佐藤庸平、武田雅敏 |
| 2. 発表標題 軟X線発光分光を用いた熱電材料MB6 (M=Ca, Sr) の研究 |
| 3. 学会等名 日本物理学会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 松浦航人、佐藤庸平、寺内正己、橋本晋、小川修一、高桑雄二 |
| 2. 発表標題 SXES法を用いた窒化グラファイト薄膜の電子構造の研究 |
| 3. 学会等名 日本顕微鏡学会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 寺内正己、戎凌吾、佐藤庸平 |
| 2. 発表標題 HR-SXES装置試作と3d遷移金属酸化物のL発光スペクトル測定 |
| 3. 学会等名 日本物理学会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 寺内正己 |
| 2. 発表標題 SXESの基礎知識と使い方 何をどう見るか？ |
| 3. 学会等名 第3回SXESスクール（招待講演） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 寺内正己 |
| 2. 発表標題 顕微SXES技術の開発と材料評価への応用 |
| 3. 学会等名 長岡技術科学大学SHARE機器交流会（招待講演） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 寺内正己、戎凌吾、佐藤庸平、横山隆臣、村野孝訓 |
| 2. 発表標題 3d遷移金属L発光スペクトルからの吸収効果の抽出 |
| 3. 学会等名 日本物理学会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 岡本遼介、寺内正己 |
| 2. 発表標題 SEM-SXESを用いたLiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄ 電極の解析 |
| 3. 学会等名 電気化学会第88回大会 |
| 4. 発表年 2021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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|