

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870271

研究課題名(和文)電子チャネリングによって捉える発光する原子/空孔の姿

研究課題名(英文) Site-selective analysis of cathodoluminescence of atoms/vacancies by using electron channeling effect

研究代表者

大塚 真弘 (Ohtsuka, Masahiro)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60646529

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の成果として、以下を挙げる：(1) 高集光効率のカソードルミネッセンス(CL)分光装置を備えた透過電子顕微鏡において、電子線入射角度走査に対して計測したCL強度変動からサイト選択性を反映した特徴的なチャネリング図形が得られることを確認した。(2) CLチャネリング図形への適用には至っていないが、統計的解析手法と動力学的電子回折理論計算を組み合わせることで複雑な結晶構造を有する材料において微量添加元素の占有サイトを特性X線のチャネリング図形から定量化する方法を開発した。

研究成果の概要(英文)：The main achievement of this study is summarized in the following: (1) We have confirmed that the characteristic channeling patterns can be obtained from the variation of cathodoluminescence (CL) intensity under an electron incident-beam rocking, by using a transmission electron microscope equipped with a high-performance CL spectrometer. (2) We have developed a new quantification technique, based on the electron channeling effect, of the occupation sites of trace dopants in a complicated crystalline material.

研究分野：ナノ材料・ナノ計測

キーワード：透過電子顕微鏡 電子チャネリング カソードルミネッセンス 蛍光材料

### 1. 研究開始当初の背景

結晶試料に入射した高エネルギー電子は異なる結晶学的サイトを優先的に伝播する定在波(Bloch 波)に分歧して固体内を進行する電子チャネリング効果を示す。この Bloch 波の励起振幅は入射角度に応じて変動する。故に、近年のナノ材料分析の主役の一つと言える走査透過電子顕微鏡(STEM)法のように原子サイズに絞った電子線を用いて各サイト(原子コラム)を直接選択してプローブせずとも、電子線入射角度変化に対する電子チャネリング効果を活用することで我々はサイト選択的な情報抽出が可能である。

電子チャネリング効果を用いた分析手法は、古くは X 線分光(EDX)を用いた ALCHEMI 法、その高角度分解能への拡張と言える HARECXS 法が知られ、添加元素の占有サイト解析などに活用されてきた。近年では、電子エネルギー損失分光(EELS)と組み合わせた HARECES 法も実現され、サイト選択的な電子状態分析などが試みられている。これらの手法は、相反定理を用いて解釈すると電子線の入射角度走査(ビームロッキング)により逆空間でサイト選択的分光情報の抽出していることに他ならず、実空間を分析する STEM 法と相補的な立場をとる。逆空間での十分な分解能を得るためには平行照射の電子線を用いる必要があるため STEM のようなサブナノ領域を選択した分析は難しいが、実空間での擾乱(振動等)とは殆ど無縁である。また、逆空間でのマッピングであるため、実空間での局在した微量信号はむしろ広範囲に分布するため、測定データの S/N 比が悪くとも統計的に十分な信号が得られる。更には、高密度に収束した電子線を用いないがため、電子線による試料損傷も回避(低減)できる。従って、微量元素の情報や低励起確率の信号の定量的解析などの目的において本手法は有利である(図 1)。

電子線によって励起された固体中の電子-正孔対が不純物/欠陥準位にトラップされて再結合する際に起こる発光現象であるカソードルミネッセンス(CL)を利用することで、発光中心の原子/空孔の位置・種類あるいは欠陥種類や歪みなどを評価できる。しかしながら、発光原子/空孔が実際に光っている様子を占有サイトを識別して直接観察し、その寄与を評価した例は未だ報告されていない。この現状を打破するための一案として、高い集光効率を有した CL 分光装置を用いた CL 強度計測と上述の電子チャネリング効果を組み合わせたビームロッキング CL 分光によるサイト選択的 CL 分光法が挙げられる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、図 1 のように透過電子顕微鏡(TEM)に付随した CL 分光と電子チャネリング現象を組み合わせることで材料中の発光原子/空孔を定量的に直接観測するサイト選択的解析を確立し、実用発光材料の構

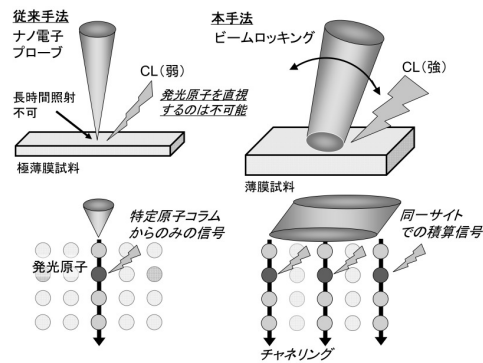


図1: サイト選択的CL分光測定の概略図

造・機能解析に応用することである。その遂行に当たっては、具体的に以下の四項目を実施目的として掲げた。

#### (1)ビームロッキング CL 分光測定におけるサイト選択性の実証

入射電子線の条件や試料形状などの実験パラメータに対して、CL 強度がサイト選択性を最大限に示す条件を明らかにする。電子線励起過程の非局在性が分解能に及ぼす影響などを明らかにすると共に実質的な空間分解能の限界などを明確にする。

#### (2)ビームロッキング CL 分光における理論計算の整備

CL 過程を精度良く取り入れた動学的電子回折理論計算コードを構築することで、実験結果の妥当性を明らかにする。また、理論計算との比較から発光中心の占有サイトの大まかな位置だけでなく濃度や元素の発光に対する寄与率などを定量化するスキームを確立する。

#### (3)ビームロッキング CL 分光データからの定量的情報抽出法の整備

項目(2)の理論計算結果や実験データの各々もしくは相互の組み合わせから精度良く物性情報(占有サイト・濃度等)を抽出するデータ解析手法の構築を目指す。

#### (4)実用発光材料における発光中心の評価

発光賦活物質元素添加酸化物セラミックスの発光中心である遷移金属元素の評価を行なう。占有サイト、割合、発光への寄与率などを実験結果から明らかにする。

### 3. 研究の方法

本研究計画遂行の柱は、先述の目的として掲げた四項目(1)電子ビームロッキング CL 分光測定におけるサイト選択性の実証、(2)電子ビームロッキング CL 分光における理論計算の整備、(3)ビームロッキング CL 分光データからの定量的情報抽出法の整備、(4)実用発光材料における発光中心の評価 の三段階から成っている。これらの具体的方法として以下のような方法を行った。

### (1)電子ビームロッキング CL分光測定による発光サイト選択性の実証実験

電子チャネリング現象による発光サイトの選択性の確認のために、構造が既知の発光材料としての YAG や ZnO などの標準試料を用いた発光サイト選択性の実証実験を行なう。ここで具体的に以下の項目を検証した。

1. サイト選択性が最大となる実験条件
2. 他の分光スペクトル(EDX, EELS 等)との整合性
3. 電子線損傷の有無

### (2)ビームロッキング CL分光における理論計算の構築

特性 X 線発光によるチャネリング図形(※ビームロッキングに対する信号強度の変動が示すパターン)の理論計算用に既に開発済みの動力学計算コードを拡張し、CL に対応した計算コードへと発展させる。

CL への対応に当たっての課題は、CL 強度を見積もる遷移確率の計算である。発光材料の発光中心には遷移金属が主に絡んでいるため、一電子近似の枠を超えた多重項間の遷移を考慮した第一原理計算が必要である。具体的には、以下のような手順を持って検討を進める。

1. 発光サイトにデルタ関数的に局在したポテンシャルによる近似計算
2. 多重項計算によって求めた遷移確立を考慮したポテンシャルによる計算
3. 両者の比較による検討

### (3)ビームロッキング CL分光データからの定量的情報抽出法の整備

ビームロッキングに対する各種分光信号の変動から得られるチャネリング図形から占有サイトや濃度などを抽出する方法として、EDX データに対する定量解析として統計的 ALCHEMI 法がある。本手法を参考にビームロッキング CL データから発光原子や空孔の占有サイトや濃度などを定量的に見積もる方法を開発する。

基本的な考え方は EDX と同様であるため、既に十分にデータ収集の実績がある EDX データに関する検討を進め、ビームロッキング EDX 分析における統計的データ解析の制限(例えば、着目原子の占有先サイトが異種元素で構成されている必要がある等)を打開できるより汎用的な方法を検討する。具体的には、動力学電子回折理論計算を積極的に活用することで、実験データだけで抽出できない情報を得ることを目指す。

### (4)実用発光材料における発光中心の評価

ここまでの検討で最適化してきた測定条件ならびに解析方法を基に実用発光材料である希土類発光賦活元素添加酸化物セラミックスについて電子ビームロッキング CL 分光分析を行なう。まず、発光中心と考えられる希土類元素の占有サイトや濃度を既に確

立されているビームロッキング EDX などの手法で同定し、同時に取得したロッキング CL データから実際の発光サイトを割り出し比較検討を行なう。これによって、発光中心とすべく添加された元素が実際の発光にどの程度寄与しているのかを明らかにする。

### 4. 研究成果

#### (1)ビームロッキング CL分光測定によるサイト選択性の検証

最大 7.3 ステラジアン(steradian)の立体角の取り込みが可能で高い集光効率を有する Gatan 社製の TEM-CL 集光/分光システム Vulcan を測定システムに採用し、先ず本システムの性能確認のため、発光賦活元素  $\text{Eu}^{3+}$  を添加した  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  セラミックスからの CL スペクトルを測定した。本材料については、ビームロッキング TEM-EDX 分析によって得た図 2 のような X 線インコヒーレントチャネリング図形(ICP)のデータセット(Eu-L 線, Ca-K 線, Sn-L 線による X 線 ICP)間の類似度を統計的 ALCHEMI 法で解釈することで発光賦活元素 Eu が Ca サイトと Sn サイトをほぼ等量置換していることがわかっている。

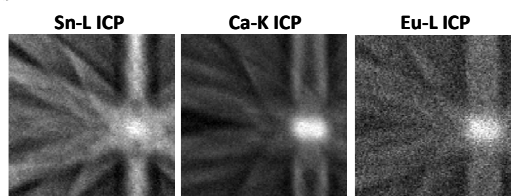


図2:  $\text{Ca}_{1.9}\text{Eu}_{0.2}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_4$  から得た X 線 ICP

EDX を用いたビームロッキング測定においてサイト選択的な信号が検出可能な TEM 試料厚みで CL 分光を実施した結果、図 3 のような CL スペクトルが得られ、明瞭に電気双極子遷移(EDT)と磁気双極子遷移(MDT)に対応するピーク構造を確認することができた。このようなスペクトルをビームロッキング条件下で計測し、その積分強度を用いてチャネリング図形を構成すると図 4 のようにな

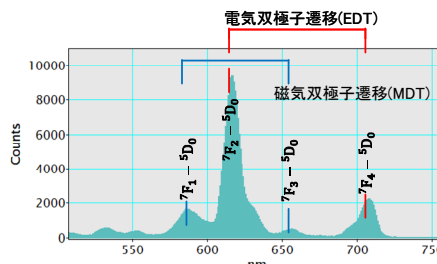


図3:  $\text{Ca}_{1.9}\text{Eu}_{0.2}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_4$  から得た CL スペクトル

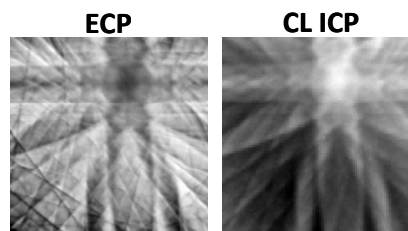


図4: 電子チャネリング図形(ECP)とCL強度を用いたチャネリング図形(CL ICP)比較

った。CL スペクトルの積分強度によって得たチャネリング図形(CL ICP)は Eu から発生した特性X線によるチャネリング図形(Eu-L ICP)と異なるコントラストであり、透過電子強度によって得る電子チャネリング図形(ECP)の反転像に対応したコントラストを示した。ECPのコントラストは主にフォノン励起に関連した入射電子の熱散漫散乱に対応した吸収効果の電子線入射方位依存性を反映したものである。故に、ここで得た CL ICPは X線 ICPのように Eu のサイトを反映したものではなく、フォノンに関連した何らかの情報を反映したものである可能性が示唆された。また、興味深いことに各 EDT および MDT に対応する成分を抽出し比較すると、同一成分(EDT もしくは MDT)間では同一のチャネリングコントラストを示す一方で、EDT 成分と MDT 成分の間では異なるコントラストを示すことが明らかとなった。この結果に関する詳細な理解には至っていないが、当初の目論みとは異なる可能性はあれど CL ICP を利用することで新たな物性情報を抽出できる可能性が示唆された。

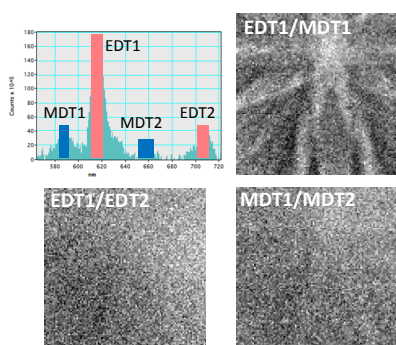


図5: 各EDT, MDTに対応した成分から構成したCL ICP間の比較

## (2)統計的 ALCHEMI 法の拡張

ビームロック EDX 分析から微量添加元素が占有するサイトと濃度を定量化できる統計的 ALCHEMI 法では、ホストサイトが異種元素で構成されていることが要請されるなどの制限がある。従って、同種元素で複数サイトが構成されている複雑な結晶系においては、本定量化手法が適用できない問題があった。そこで、動力学的電子回折理論に基づき、実験データだけでは分解できない同一元素で構成された別サイトの成分を理論予測する方法を採用し、これを元に必要なサイトの成分を取り出す方法を開発した。この方法をビームロック EDX データを用いた微量 Co を七つある Fe サイトに添加した M 型フェライト材料の添加元素の占有サイト解析へと応用した。その結果、中性子回折/Rietveld 解析で予測されたモデルと矛盾しない結果が定量化できることが明らかとなった。従って、統計的 ALCHEMI 法の適用範囲はより汎用的なものになったと考えられる。現状では、EDX データに対する

ものであるが、(現時点で未達成である)CL 励起過程の精密なモデルを理論計算に取り込むことで動力学電子回折理論計算を併用した精密解析によってビームロック CL データからの定量解析手法を立ち上げることができると予測している。

## 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 1 件)

- ① M. Ohtsuka, S. Muto, K. Tatsumi, Y. Kobayashi, and T. Kawata, Quantitative determination of occupation sites of trace Co substituted for multiple Fe sites in M-type hexagonal ferrite using statistical beam-rocking TEM-EDXS analysis, *Microscopy*, 査読有り, vol. 65, pp. 127-137 (2016), doi:10.1093/jmicro/dfv356.

[学会発表] (計 8 件)

- ① 大塚真弘, 武藤俊介, 阿南義弘, 小林義徳, 統計的 ALCHEMI/HARECXS 法を用いた Zn 添加 W 型フェライト中の Zn 占有サイト解析, 日本金属学会 2016 年春期(第 158 回)講演大会, 2016 年 3 月 23-25 日, 東京理科大学葛飾キャンパス(東京都葛飾区).
- ② 大塚真弘, 武藤俊介, ビームロック EDX を用いたドーパント占有サイト評価, 日本金属学会 2015 年秋期講演大会, 2015 年 9 月 16-18 日, 九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市).
- ③ M. Ohtsuka, S. Muto, K. Tatsumi, Site occupancy determination of a dopant substituting for multiple sites using beam-rocking TEM-EDX and statistical analysis, *Microscopy Conference 2015*, 2015 年 9 月 6-11 日, Göttingen (Germany).
- ④ 大塚真弘, 武藤俊介, 統計的 ALCHEMI 法を用いた占有サイト評価における各種実験条件の依存性, 日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会, 2015 年 5 月 13-15 日, 国立京都国際会館(京都府京都市).
- ⑤ 大塚真弘, 武藤俊介, 巽一蔵, 統計的 ALCHEMI 法/動力学計算を用いた磁性材料中の添加元素占有サイト評価, 日本顕微鏡学会 第 71 回学術講演会, 2015 年 5 月 13-15 日, 国立京都国際会館(京都府京都市).
- ⑥ 大塚真弘, 武藤俊介, 市川貴浩, 巽一蔵, 統計的 ALCHEMI 法と動力学計算を組み合わせた添加元素占有サイトの定量評価, 日本金属学会 2014 年度秋期講演大会, 2014 年 9 月 24-26 日, 名古屋

大学東山キャンパス(愛知県名古屋市).

- ⑦ M. Ohtsuka, S. Muto, Slice-by-slice simulation of absorption potential for high-angular resolution electron channeled X-ray spectroscopy, 18th International Microscopy Congress, 2014年9月7-12日, Prague (Czech Republic).
- ⑧ S. Muto, M. Ohtsuka, K. Tatsumi, M. Bosman, H. Yamane, Element/Site- Selective Local Ligand Analysis using High-Angular Resolution Electron Channeled Fluorescent Spectroscopy, 18th International Microscopy Congress, 2014年9月7-12日, Prague (Czech Republic).

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大塚 真弘 (OHTSUKA MASAHIRO)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：60646529

##### (2) 研究分担者 なし

##### (3) 連携研究者 なし