

最先端ナノ電子分光データの統計処理による物性画像診断

名古屋大学大学院 工学研究科 マテリアル理工学専攻 教授 武藤 俊介



1 はじめに

近年の微細加工技術、微細組織制御技術の進展によって、多数の構成要素を小さな

領域に集積して有用な性質を付与された材料が様々な分野で用いられるようになってきている。これらを我々は一般に「機能材料」と呼んでおり、そのほとんどはサブミクロンからナノメートルというスケールでマクロ物性を制御している。メモリ等に用いられる半導体素子はその代表であるが、その他にもセラミックスと金属微粒子を組み合わせた触媒、セラミックス結晶粒界に希土類元素を添加したバリスタ素子、半導体多層膜による発光ダイオード、イオン導電体と金属の積層からなる燃料電池電極、遷移金属酸化物微粒子と炭素を混合した二次電池正極材など枚挙にいとまが無い。このことはナノレベルで不均一な構造、組

成すなわち広義の格子欠陥が物性発現の本質的な構成要素であることを意味する。

我々は透過電子顕微鏡 (TEM) とそれに付随する電子分光法を武器として、このようなナノ、サブナノスケールの物性発現機構の理解を目指している。本稿ではそのために我々が開発した「可視化」技術とそのエネルギー関連材料への応用例を紹介する。

2 複合電子分光と統計学による情報抽出：「物性画像診断法」

今や TEM の分解能は原子一個を検出できるレベルに達しており、更に走査型 TEM (STEM) と環状暗視野検出器の組み合わせは、原子レベル分析を可能たらしめ、元素毎に色分けした像の表示さえ原理的に不可能では無い。最近の結晶粒界面の原子構造と化学結合状態解明¹⁾やグラフェンに代表される原子シートの単原子分析²⁾など、まさに究極の分析と言っても過言ではない。し

著者略歴

- 1984 京都大学理学部 卒業
- 1984 大阪大学大学院基礎工学研究科前期課程物理学専攻入学
- 1986 同上修了
- 1988 大阪大学大学院基礎工学研究科後期課程物理学専攻中途退学
- 1988 大阪大学 助手 (教養部物理学教室) 着任
- 1989 工学博士 (大阪大学基礎工学研究科)
- 1991~1992 アントワープ大学 (ベルギー) ポスドク研究員
- 1994 大阪大学 助手 (大学院理学研究科) に配置換え
- 1995 名古屋大学 助教授 (理工科学総合研究センター) に昇任
- 1996 ローレンスバークレイ研究所 客員教授
- 2003 名古屋大学 助教授 (大学院工学研究科) に配置換え
- 2004 名古屋大学 教授 (大学院工学研究科) に昇任

主な学会活動・受賞歴

日本顕微鏡学会評議員、日本顕微鏡学会欧文誌編集委員、最先端の電子顕微鏡と理論計算に関する国際シンポジウム組織委員

- 2001 International Metallographic Contest First Place in Class 3: Electron Microscopy (Transmission and Analytical), September, 2001
- 平成14年度第17回最優秀論文賞、非生物部門 (日本電子顕微鏡学会)
- 平成21年度第24回最優秀論文賞、装置・基礎部門 (日本顕微鏡学会)
- 平成22年度学会賞 (瀬藤賞)、顕微鏡基礎部門 (日本顕微鏡学会)

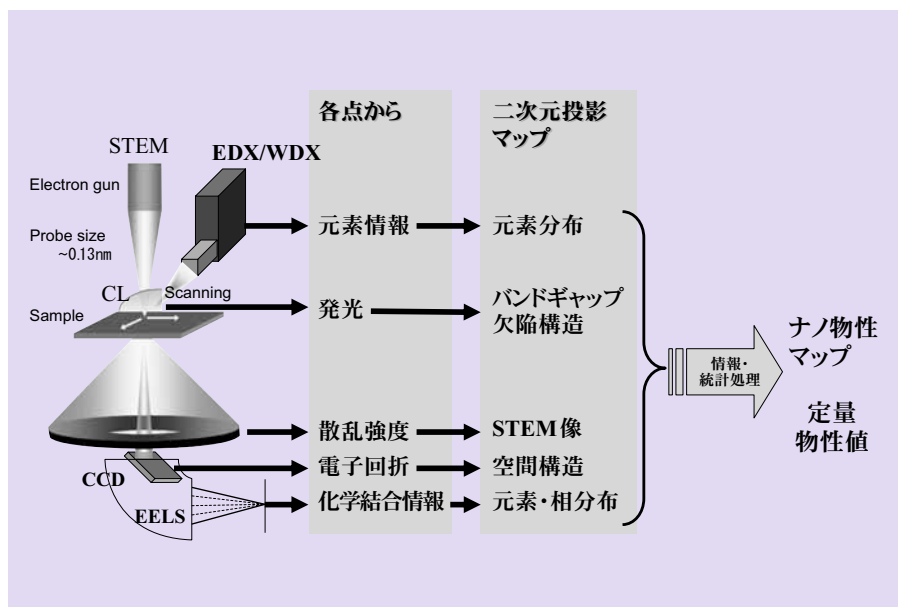


図1 複合電子分光電子顕微鏡の概念図

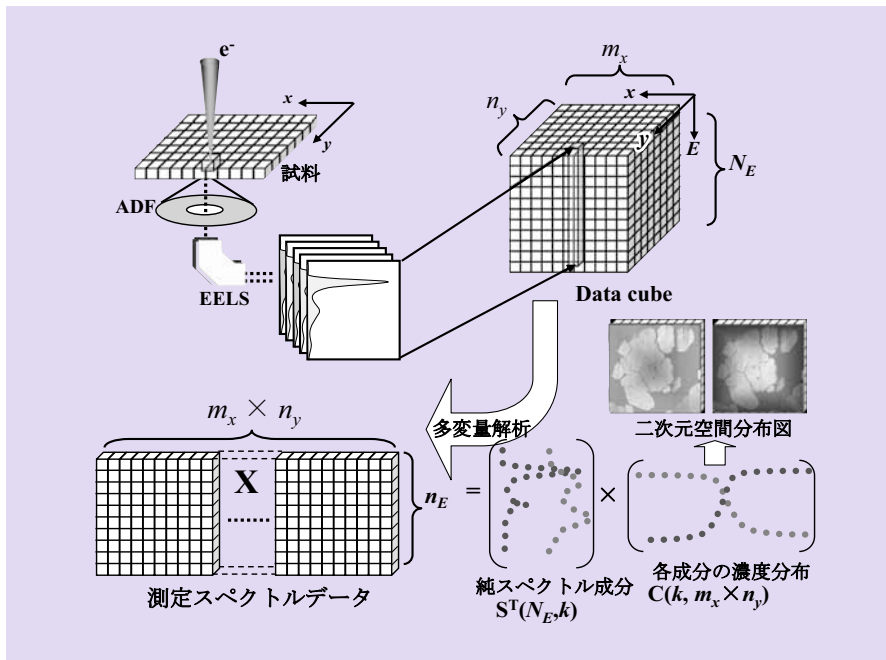


図2 STEM-EELSスペクトラムイメージングにおけるデータ構造と多変量解析による物性画像診断法の模式図

しかし TEM 像はあくまで投影像であるため、基本的に電子の入射方向に対して一直線に揃った構造には強力である一方、原子コラムの並びが乱れた構造に対しては限られた情報を与えるにとどまる。実用材料でしばしば求められる「劣化・故障解析」では、作製過程または繰り返し使用によって乱れた構造を伴う場所の特定とそれがどのような物性劣化を生じているかが焦点となる。

そこで我々は少々荒っぽいですが、局所原子配列像を記録することを一旦捨て、広い領域から高い空間分解能で分光スペクトルを網羅的に収集し、それらを統計的に処理して情報を抽出、可視化する技術を開発した³⁾。更に電子分光法として電子エネルギー損失分光法 (EELS)、エネルギー分散及び波長分散 X 線分光法 (EDX 及び WDX)、カソードルミネッセンス (CL) を一つの S/TEM に組み込んだ複合電子分光電子顕微鏡を現在

我々は開発中である⁴⁾。図 1 に示すように同じ場所から同時に複数の分光スペクトルを取得し、多角的な情報を得ることを企図している。

STEM をデジタル電子ビーム制御機器として捉え、試料上の指定された領域を順次走査し、環状暗視野 (ADF) 検出器で散乱電子を検出すると同時に各点から電子分光スペクトルを自動収集する。空間分解能は電子プローブの大きさと走査ステップ幅で決定され、原子レベル (< 1 nm) からメソスコピックスケール (数十 nm) の間で自由に設定できる。このような手法をスペクトラムイメージ (SI) と呼び、こうして得られたスペクトル強度は、位置座標とエネルギー (または波長) の関数として

$$I(x, y, E) \quad (1)$$

の形で表され、図 2 右上に示すようにデータキューブと呼ばれる三次元構造

を持っている。ここで x, y は試料上の位置座標、 E は分光スペクトルの横軸でエネルギーまたは波長である。分光スペクトルが図 1 のように複数種あるときは、それらを一つの軸に並べてしまえばよい。

さて (1) 式において、 (x, y) の組を一つ指定するとこれは試料上の一点に電子プローブを置いたときに得られる分光スペクトル強度の数値列を表す。これは一般にその場所に含まれる状態 (化学結合状態など) をそれぞれ反映するスペクトルの一次結合で表されるものとする。すなわち

$$I(x_i, y_j, \{E\}) = \sum_j C_j^i S_j(\{E\}) \quad (2)$$

$$\{E\} = \{E_1, E_2, \dots, E_N\} \quad (3)$$

ここで $S_j(\{E\})$ は、位置 (x_i, y_j) に存在する一つの状態に対応するスペクトル成分の強度、 C_j^i はその成分の存在割合 (濃度)、 N はスペクトル測定の検出器チャンネル数を表す。さて二次元位置座標は、展開して (例えばまず x 座標を固定して y 座標について順番にデータを並べ、次に x 座標を一つ進めて再び y 座標について順番にデータを並べるという手順を繰り返すと) 一列にスペクトル強度列を並べることができるので、データ全体で (2) 式は次のような行列方程式に書き表すことができる:

$$\begin{aligned} X &\equiv \begin{pmatrix} I(x_1, y_1, E_1) & \dots & I(x_m, y_n, E_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ I(x_1, y_1, E_N) & \dots & I(x_m, y_n, E_N) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} S_1(E_1) & \dots & S_k(E_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ S_1(E_N) & \dots & S_k(E_N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^1 & \dots & C_1^{m \times n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_k^1 & \dots & C_k^{m \times n} \end{pmatrix} + E \\ &\equiv S^T C + E \quad (4) \end{aligned}$$

ここでは m, n, k はそれぞれ x 方向及び

y 方向の標本点の数、データ全体に含まれる異なる化学状態の数である。(4) 式右辺の上付き T は行列の転置を表す。また行列 E は実験で得られた行列 X に含まれるノイズなどの統計誤差である。実験で得られるデータ行列 X に対して未知の行列 S, C, E を探索するのが多変量スペクトル分解 (Multivariate Curve Resolution: MCR) と呼ばれる手法である。

さて一旦行列 S, C が得られれば、行列 S の第 k 行がデータに含まれる k 番目の純スペクトル成分であり、行列 C の各行を元の二次元配列に戻して強度表示をしたものが k 番目の成分の空間濃度分布になる。行列 S の第 k 行スペクトルと標準状態 (物質) もしくはモデルに基づく理論予測と比較することで k 番目の成分がどのような化学状態に対応するかを議論することができる。分光スペクトルとして EELS を例に取ったとき

の一連の手続きの概念図を図 2 に示す。

MCR 法には主成分解析 (PCA)⁵⁾, 繰り返し最小二乗法 (ALS)⁶⁾, 独立成分解析 (ICA)⁷⁾ などがあり、それぞれ利点・欠点があるが、我々は MCR-ALS を採用している。MCR-ALS 法は、簡単に言うと (2) 式の形の連立一次方程式において S または C に対する妥協解を繰り返し交互に求めることで、実験データを最もフィットする S 及び C に収束させる手法である。あらかじめ成分数を仮定する必要があること、原理的に解が一意的に定まらないという欠点がある一方、アルゴリズムが単純なので、問題の特性に応じて適当な拘束条件を設定して解の範囲を限定することが容易であり、また分離されたスペクトルプロファイルが物理的に解釈可能であるため、特に EELS や CL による SI データ解析に適している。スペクトル成分の規格化と行列 S, C の要素が

非負であるという拘束条件を課することが一般的であるが、それ以外にも必要に応じて closure⁸⁾, unimodality⁸⁾, varimax⁹⁾ などの拘束条件を設定して、有効解の一意性を確保することができる。こうして何の先験的知識も仮定せずに、測定領域にどのような状態がどこにどう分布しているかを効果的に可視化・表示することができる。これを我々は「物性画像診断法」と呼んでいる¹⁰⁾。

3 物性画像診断の応用例ーリチウム二次電池正極のリチウム状態分析

リチウムイオン二次電池 (LIB) を構成する材料の多くは機能材料の一種である。特に正極でリチウムを貯蔵する活物質の性質は電池の性能を大きく左右する。これまで我々の「物性画像診断法」によって充放電サイクル試験に伴う正極劣化過程を明らかにしてきたが^{11,12)}, ここではリチウムの分析例¹³⁾を紹介する。

LIB 正極活物質の多くは、3d 遷移金属を含む酸化物固体である。これは Li の抜き差しで生じる電荷移動を遷移金属の価数変化で相殺することによって充放電に伴う構造変化を可逆的に安定に保つためである。一般に EELS は軽元素分析に強いが、図 3 に示すように Li の K 殻吸収端の近傍には同時に含まれる 3d 遷移金属の M_{2,3} 吸収端が重なり、微細構造による状態分析を困難にしている。例えば NCA と略称される LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 正極活物質 (サイクル試験前のフレッシュな試料) から取得した EELS スペクトルを図 3 に示す。Co 及び Ni の吸収端によって Li スペクトルの高エネルギー側のプロファイルは完全に隠されている。そこで STEM-EELS によって取得したデータキューブを MCR-ALS 処理した結果を図 4 に示す。このデータに含まれる異なる状態の数は 2 で、一つは元の NCA 活物質由来の不可分なスペクトル (Li-K, Co-及び Ni-M_{2,3} 吸収端の重なった成分 #1) に対応し、もう一つはそれでは説明できない別の化学状態を持ち、かつ空間的にも活物質表面や結晶粒界に局在した成分 #2 である。成分 #2 のスペクトルは、元の相のスペクトルに対し主ピーク位置

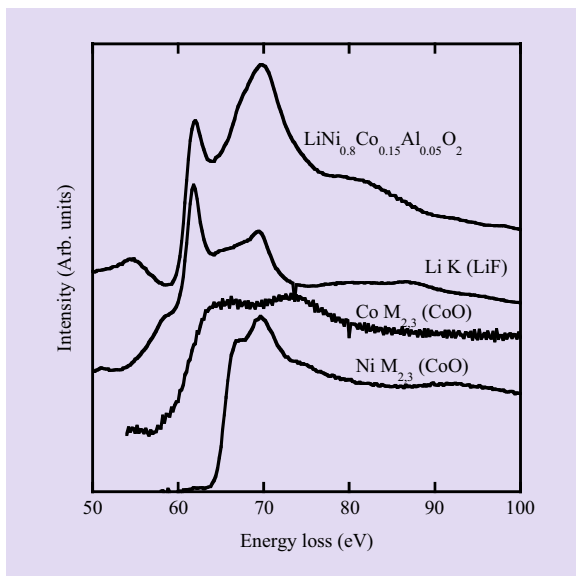


図3 (上から) LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂正極活物質から取得した EELS スペクトル, LiF から取得した Li K 殻吸収端スペクトル, CoO から取得した Co M_{2,3} 吸収端スペクトル, 及び NiO から取得した Ni M_{2,3} 吸収端スペクトル。各スペクトルは見やすいように順次縦軸方向にずらしてある。

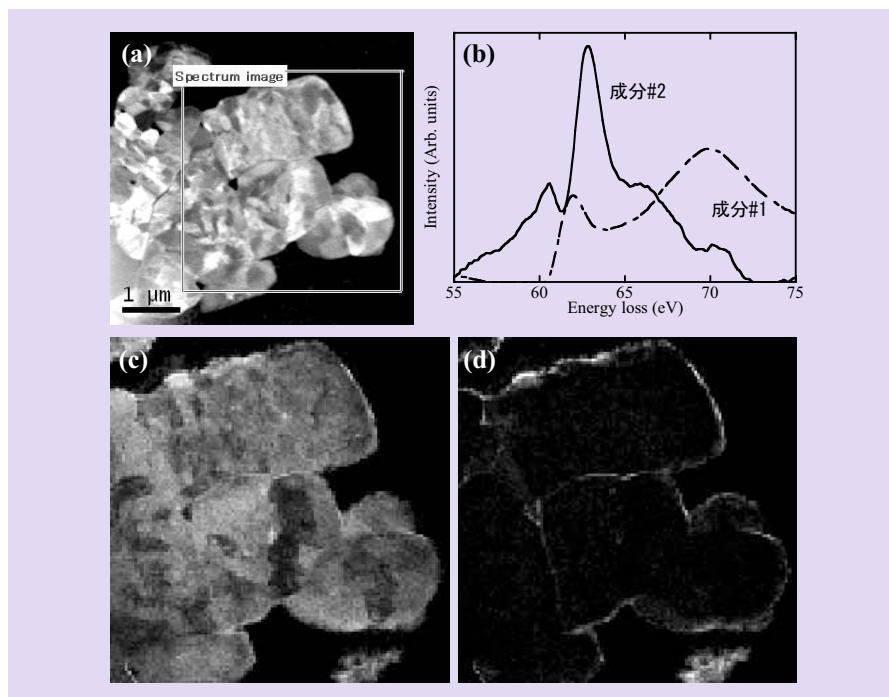


図4 (a) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正極活物質粒子の広角環状暗視野STEM像。
 (b) (a)の枠領域からスペクトラムイメージを取得し、多変量解析によって分離されたスペクトル。
 (c) (b)において分離されたスペクトル成分#1の空間分布図。粒内の組織コントラストは結晶方位の違いによる回折コントラストである。
 (d) スペクトル成分#2の空間分布図。

が高エネルギー側にシフトし、更にプレピークを持つ。この成分スペクトルの存在領域は主成分と重なっているために通常の点分析では隠れて明瞭には見えず、上記スペクトル分解することで初めて見いだされた。

さて分離されたスペクトルは、成分 #1 同様に Li-K 吸収端に Co- 及び Ni- $\text{M}_{2,3}$ 吸収端が重なっている可能性もあるが、一般に遷移金属酸化物の $\text{M}_{2,3}$ 吸収端は組成によって大きな変化を示さないため、ここで現れている主ピークの化学シフト及びプレピークの存在は、リチウムの状態変化に由来すると見なすことが妥当であろう。主なリチウム化合物の標準スペクトルと比較すると、上記特徴と一致するものが見当たらないため、適当な候補物質に対して第一原理計

算による理論スペクトルとの比較が必要となる。ここでは詳細を省くが、活物質と電解液の反応で生成されたリチウムフッ化物であることが示されている¹³⁾。

4 むすび

ここで紹介した MCR-ALS 法の適用範囲は限りなく広い。他の例として多層膜や界面などの断面試料の深さ方向を EELS 検出器のエネルギー分散方向に垂直に置くと分光器はプリズムの役割を果たして直接 (4) 式の X 行列を得ることができる。MCR-ALS 法を適用すると、そこに存在する異なる化学種の深さに対する濃度分布を示すことになる¹⁴⁾。ここでは電子を細く絞る代わりに位置敏感検出器を使うことで、高エネルギー電子による損傷を避けつつ高

い空間分解能を保証することができる。また STEM 分光以外でも例えば飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) データが同様のデータ構造を持っているため、互いに似た組成の多数の試料から検出されたデータセットを構成分子の組み合わせ毎に分解して、試料の特性を判定することに使われている¹⁵⁾。

3節で述べた MCR-ALS 法の欠点である解の一意性の問題に対しては普遍的な解決法が無く、データ自体の特性に応じて適当な拘束条件をうまく設定することがこの手法の成否の鍵となる。この点についてはまだ将来の検討事項が残されている。

文献

- 1) J. P. Buban, K. Matsunaga, J. Chen, N. Shibata, W. Y. Ching, T. Yamamoto and Y. Kuhara: *Science*, **311** (2006) 212.
- 2) K. Suenaga and M. Koshino: *Nature*, **468** (2010) 1088.
- 3) S. Muto, T. Yoshida and K. Tatsumi: *Mater. Trans.*, **50** (2009) 964.
- 4) 武藤俊介, 巽一蔵: 日本セラミックス協会「セラミックス」, **11** (2005) 928.
- 5) S. Wold, K. Esbensen and P. Geladi: *Chemom. Intell. Lab. Sys.*, **2** (1987) 37.
- 6) R. Tauler, E. Casassas and S. Fleming: *Anal. Chim. Acta*, **248** (1991) 447.
- 7) P. Comon: *Signal Processing*, **36** (1994) 287.
- 8) R. Tauler, *J. Chemom.*, **15** (2001) 627.
- 9) M. Forina, S. Armanino, S. Lanteri and R. Leardi: *J. Chemom.*, **3** (1988) 115.
- 10) 武藤俊介, 巽一蔵: 日本金属学会報「まてりあ」, **48** (2009) 290.
- 11) S. Muto, Y. Sasano, K. Tatsumi, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi and Y. Ukyo: *J. Electrochem. Soc.*, **156** (2009) A371.
- 12) Y. Kojima, S. Muto, K. Tatsumi, H. Kondo, H. Oka, K. Horibuchi and Y. Ukyo: *J. Power Sources*, **196** (2011) 7721.
- 13) S. Muto, K. Tatsumi, T. Sasaki, H. Kondo, T. Ohsuna, K. Horibuchi and Y. Takeuchi: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13** (2010) A115.
- 14) 武藤俊介, 吉田朋子: *表面*, **45**, No.2 (2007) 27.
- 15) N. B. Gallagher, J. M. Shaver, E. B. Martin, J. Morris, B. M. Wise, W. Windig: *Chemom. Intell. Lab. Sys.*, **28** (2004) 105.