

サイト分解 STEM-EELS 法による 局所電子構造解析

Local Electronic Structure Analysis by Using Site-Resolved STEM-EELS

治田 充貴^{a, b}, 磯田 正二^c, 倉田 博基^d
Mitsutaka Haruta, Seiji Isoda and Hiroki Kurata

^a物質・材料研究機構

^b日本学術振興会 特別研究員

^c京都大学 物質—細胞統合システム拠点 (iCeMS)

^d京都大学 化学研究所

要旨 複雑な結晶構造を持つ結晶中には結晶学的に非等価な同種元素が存在する。材料の物性を正しく理解するためにはこれら同種元素の電子構造の違いを正確に理解することが重要となる。本稿では球面収差補正された STEM-EELS 法と第一原理計算を併用することで、層状遷移金属酸化物中に存在する結晶学的に非等価な酸素原子や金属原子の電子構造の違いを明らかにした研究結果を紹介する。

キーワード：STEM-EELS, 第一原理計算, 局所電子構造

1. はじめに

先端材料における構造の微細化・複雑化に伴い、電子顕微鏡を用いた原子スケールの局所領域の構造解析、組成分析、電子状態解析ができる分析技術が今後益々重要になってくると考えられる。特に、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による高角円環暗視野 (HAADF) 法では近年の球面収差補正技術の発達に伴い空間分解能は既に sub-Å まで達成されている¹⁾。一方で、組成・電子状態の解析に有用なのが電子エネルギー損失分光法 (EELS) である。近年では STEM と EELS を組み合わせることで、単原子カラムレベルの空間分解能での電子状態解析^{2,3)} や、原子分解能での 2D 元素マッピング^{4~6)} も実現されている。しかしながら、現在のところ EELS スペクトルから電子構造を解釈する方法はまだ確立されているとは言えない。スペクトルの吸収端微細構造 (ELNES) は、これまでは参照物質の標準スペクトルと照合することによって定性的に解釈されることが多く、また近年第一原理に立脚したスペクトル計算も行われているが、実験結果を完全に再現できているとは言えない状況である。さら

に、EELS 信号は非弾性散乱電子の非局在性因子により損失エネルギーに依存して空間分解能に制限を受けることや、励起に伴う内殻空孔効果によりスペクトルの微細構造の解釈はさらに複雑なものとなる。そのため電子顕微鏡の高い空間分解能を活かして結晶界面や欠陥等の解析を行う場合、バルク領域とは異なるスペクトル構造を見出すことや、不純物元素の検出は可能でも、非周期的な構造に由来する理論計算の困難さから、スペクトルの微細構造の解釈法にはまだ多くの課題が残されている。本稿ではその基礎的な研究として、いくつかの層状構造を持つ単結晶試料を用いて、ユニットセル中に存在する結晶学的に非等価な同種元素サイトの局所電子状態の違いを実験・理論両面から研究を行った結果を紹介する。

2. 実験条件

本研究では冷陰極型電界放射電子銃 (Cold-FEG) を装備し、また照射系に球面収差補正器を装備した 200 kV STEM (JEOL9980-TKP1) を使用し、収束半角 $\alpha = 23$ mrad, 円環検出角 $D = 70\text{--}170$ mrad, EELS の取込み半角 $\beta = 10$ mrad で実験を行った。この装置により約 1 Å の電子プローブと 0.5 eV のエネルギー分解能が達成される。また EELS スペクトルの解釈には、第一原理計算 wien2k (LAPW + lo 法) を用いた⁷⁾。計算に際して内殻空孔を取り入れた計算を行った。また観察試料は単結晶薄膜をイオンミリング法、また粉末試料を粉砕法により電子顕微鏡サンプルとしたものを使用した。

3. サイト分解 STEM-EELS 法

サイト分解 STEM-EELS 法とは結晶学的に非等価な原子サイトに直接微小電子プローブを置くことで局所電子状態の違いを検出しようとするものである^{8,9)}。電子顕微鏡においてサイトを分離するためには、二次元投影面内で各非等価な原子サイトが分離されている必要がある。図 1 に本研究で使用した層状ダブルペロブスカイト構造 $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ の (a) b 軸投影構造モデルと (b) HAADF-STEM 像を示す。B サイト原子に着目すると原子番号 29 番の Cu と原子番号 50 番の Sn 原子が Z-コントラストとして 2 次元面内で識別されていることが分かる。ここで実験的にサイト分解 EELS を実現するためには二つの重要な要素を考慮する必要がある。すなわち、非弾性散乱電子の非局在性と電子のチャネリング現象である。非弾性散乱電子の非局在性因子 (d_E) とは非弾性散乱事象 (EELS 信号) の空間的な広がりを示すものであり、以下の式で書き表される¹⁰⁾。

$$d_E = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{2E_0}{\Delta E} \right)^{3/4} = \frac{\lambda}{20\theta_E^{3/4}}$$

ここで、 λ は入射電子の波長、 E_0 は入射電子のエネルギー、 E は非弾性散乱に伴う損失エネルギー、 θ_E は非弾性散乱の特性角 $\{\theta_E = \Delta E / (2E_0)\}$ である。例えば加速電圧 200 kV の電子線における酸素の K-edge (約 532 eV の励起エネルギー) について非局在性因子を見積もると約 0.18 nm となる。すな

〒305-0044 つくば市並木 1-1
TEL: 029-851-3354 (内線 8604); FAX: 029-860-4700
E-mail: HARUTA.Mitsutaka@nims.go.jp
2011 年 10 月 5 日受付

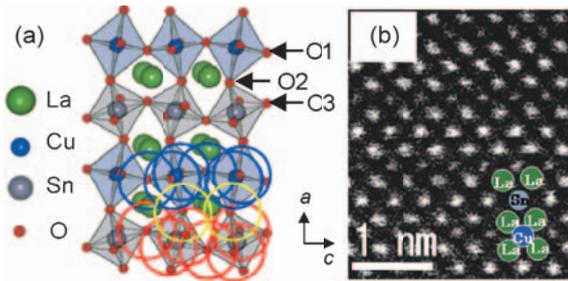


図1 (a) 層状 $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ の b 軸投影結晶構造モデル. 円は酸素の K 殻励起における非弾性散乱の非局在性因子 (d_e). 青, 赤, 黄色の円は Cu とのみ結合している, Sn のみ結合している, Cu と Sn の両方に結合している酸素. (b) HAADF-STEM 像.

わち、酸素原子からこの距離以下の点を通る電子は、酸素の 1s 電子を励起することが可能であることを意味している。ここで $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ 中の 8 つの非等価な酸素は大きく 3 種類 (Cu とだけ結合している酸素 O1, Sn とだけ結合している酸素 O3, Cu と Sn の間の酸素 O2) に分けることができるが、図 1 (a) にそれぞれの酸素サイトについて非局在性因子を半径とする円を示した。この図から、Cu のみに結合している酸素と Sn のみに結合している酸素の円は互いに交差することがないため、各酸素八面体サイトを分解した EELS の測定が可能であると予測される。次に電子チャネリングについて考える。実際の電子顕微鏡用の試料は有限の厚さを持っているため、入射電子が試料下まで透過しても、上述した非局在性因子の円内に局在化してはじめてサイト分解 ELNES が達成される。これはマルチスライス法を用いた電子の波動関数の伝播を調べることで確認することができる⁸⁾。結果として、各 B サイト原子上に電子プローブを置き電子の波動関数を B サイト上に局在化させ、非弾性散乱の非局在性をうまく利用し各 B サイト原子上に配位する酸素原子を励起させることでサイトを分解した EELS の測定が可能であると予測される。

4. Jahn-Teller 効果の検出

層状ダブルペロブスカイト $\text{La}_2\text{Cu}^{2+}\text{Sn}^{4+}\text{O}_6$ は Cu^{2+} が Jahn-Teller 効果を引き起こすと考えられるため、 CuO_6 八面体は層状方向に引き伸ばされ、Cu の 3d 軌道は立方対称 (O_h) 結晶場 (t_{2g} と e_g) から更に分裂を起こすと考えられる (図 2 (a))。図 2 (b) に実験により得られた $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ 全体, Sn サイト, Cu サイトから得られた酸素 K-edge を示す。明らかに 3 本のスペクトルは特徴的に異なっている。酸素の K-edge ELNES は、酸素サイトの p-対称性を有する伝導バンドの部分状態密度 (PDOS) を表しているため、これらの特徴は非等価な各酸素サイトの局所的な電子構造が選択的に測定されたものと考えられる。第一原理計算による結果との比較から、非局在性因子の効果によりサイト分解された実験スペクトルはどちらも Cu と Sn の間に位置する酸素 O2 の寄与も含んでいることが分かった。また、矢印で示される Cu の 3d バンドと混成した非占有の酸素 2p バンド由来のプレピークが Cu から

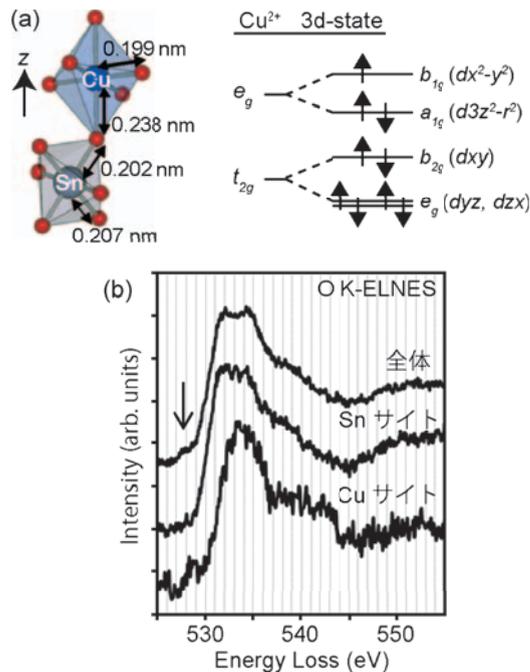


図2 (a) $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ における CuO_6 と SnO_6 の局所構造モデルと Jahn-Teller 効果による Cu 3d 軌道の結晶場分裂. (b) 実験により得られた O K-edge ELNES.

らのサイト分解スペクトルだけに観測されていることが分かる。このことは Cu とのみ結合している bc 面内の酸素 O1 にだけこのプレピークが存在することを意味している。これは図 2 (a) に示したように Cu^{2+} (d^9) の Jahn-Teller 効果により e_g 軌道が分裂した際、 bc 面内に広がる b_{1g} (dx^2-y^2) 軌道にのみ hole が存在していることを示している。すなわち、Cu とのみ結合した酸素 O1 には b_{1g} (dx^2-y^2) 軌道と混成した非占有の 2p バンドが存在するが、Cu と Sn の間に位置する酸素 O2 には Cu の 3d バンドと混成した非占有の 2p バンドがないと言える。従って、基底状態での Cu の 3d 電子配置は $(e_g)^4 (b_{2g})^2 (a_{1g})^2 (b_{1g})^1$ であると結論づけられる。このような電子配置では、 CuO_6 八面体の面内と z 方向を比較すると Cu の 3d 電子が z 方向に多くなるため、O2 サイトの酸素が 3d 電子から受ける電子間斥力が面内の酸素 O1 に比べて大きいことを示唆している。このため、Cu-O 間の原子間距離は O2 サイトの方が面内の原子間距離よりも若干長くなると考えられるが、実際それは構造解析の結果と一致する (図 2 (a))。以上の結果から、サイト分解することで酸素 K-edge スペクトルにおいて Jahn-Teller 効果が直接測定されたと言える。

5. ブラウンミレライト型構造における金属-酸素結合の共有結合性の違い

次にブラウンミレライト構造を有する金属酸化物における局所電子構造に関する研究例を紹介する。 $\text{ABO}_{2.5}$ で表されるブラウンミレライト構造では周期的な酸素欠損により BO_6 八面体と BO_4 四面体が層状に積層した構造を有する。これまでサイト毎の電子構造の研究は XAS や EELS により行わ

れているが¹¹⁾、置換元素のサイト選択性を利用したものであり、両方の B サイト原子が同種元素の場合、STEM-EELS 法がより直接的である。本研究は Ca(Sr)FeO_{2.5} における FeO₆ 八面体と FeO₄ 四面体の電子構造の違いをサイト分解 STEM-EELS 法により明らかにした結果である。図 3 (a) に Ca(Sr)FeO_{2.5} の結晶構造モデルを示す。単位胞中に非等価な酸素が 3 種類 (6 配位面内の酸素 O1, 4 配位面内の酸素 O3, 6 配位と 4 配位との間の酸素 O2), また Fe 原子は 6 配位と 4 配位サイトに 2 種類 (Fe1 と Fe2) 存在する。興味深い構造的特徴として、これらはいずれも Fe³⁺ であることがメスbauer 分光により確認されているが¹²⁾、Fe³⁺ は Jahn-Teller イオンでないにもかかわらず FeO₆ 八面体は層状方向に引き延ばされ歪んでいる。

図 3 (b) にサイト分解した O K-edge スペクトルを示す。実験スペクトルと計算スペクトルが比較的よい一致を示していることがわかる。また 6 配位と 4 配位でプレピークに特徴的な違いが見られ、さらに CaFeO_{2.5} と SrFeO_{2.5} 間でスペクトルの形状に違いが見られる。これらは局所的な電子構造の違いを反映しているものと考えられるが、第一原理計算による DOS との比較から各ピーク A, B, C はそれぞれ Fe 3d, Ca(Sr) 3d(4d), Fe 4s/4p と混成した非占有酸素 2p バンドへの遷移であることが分かる。

はじめに CaFeO_{2.5} において 6 配位と 4 配位サイトの違いに着目すると、特徴的な点として Fe 3d バンドとの混成由来のプレピーク A が 6 配位では分裂しているのに対して、4 配位サイトではシングルピークとなっている。この違いは Fe

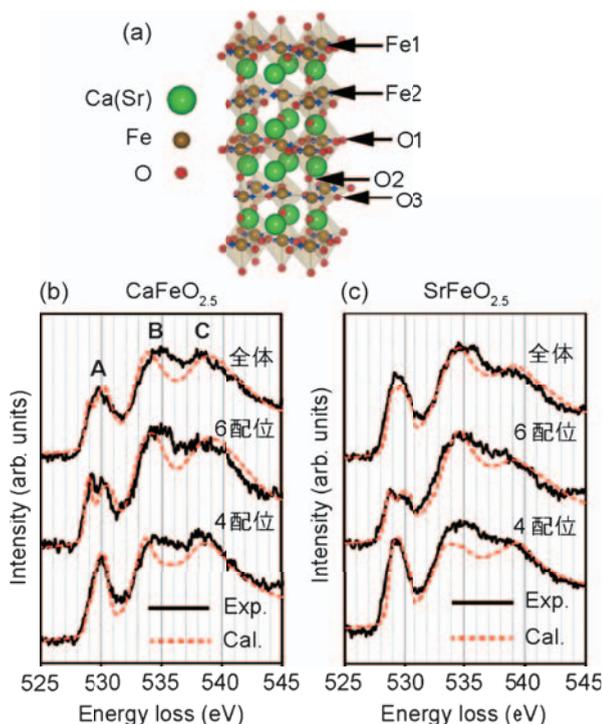


図 3 (a) Ca(Sr)FeO_{2.5} の結晶構造モデル。 (b) CaFeO_{2.5} (c) SrFeO_{2.5} のサイト分解 O K-edge ELNES。実線は実験、点線は計算スペクトル。

の 3d 軌道の結晶場分裂の違いを反映しており、定性的に 6 配位の結晶場分裂が 4 配位よりも大きいことが分かる。図 4 にスピン分極された各非等価な O K-edge 計算スペクトルを示す。Fe³⁺ の 3d 軌道の 5 つの電子は高スピン状態で配置され、例えば 6 配位では八面体の歪みを受けて図 5 (a) のように電子が占有する。また Sr(Ca)FeO_{2.5} は G 型の反強磁性 (弱強磁性) であるため、隣り合う Fe のスピンの向きが反対方向を向いている (図 5 (b))。そのため各酸素の非占有 2p バンドはスピン up と down でそれぞれ隣り合う一方の Fe の同種スピンの 3d 軌道と混成する。例として 6 配位と 4 配位の間の酸素 O2 の場合、図 4 に見られるように、赤 (青) 線で示された up(down)-spin バンドのプレピークは 4(6) 配位の Fe 3d バンドとのみ混成しているピークということになる。ここで、プレピークの積分強度と金属の酸化数には相関があることが知られているが^{13,14)}、6 配位と 4 配位はいずれも Fe³⁺ であるにもかかわらず、計算スペクトル (図 4) を見ると O2 のプレピーク積分強度は O1 や O3 の積分強度と僅かに異なる。特に O2 の up-spin バンド (赤線) のプレピーク強度 (4 配位の Fe 3d と混成) は down-spin バンド (青線) よりも積分強度がかなり高い。これは O2 の 2p 軌道の down-spin の hole が up-spin に比べて多い事を意味している。このことは酸素から 4 配位の Fe への電荷移動が生じ、Fe-O 間の共有結合性が強くなっているということを示唆している。共有結合性が強くなるということは Fe-O の結合距離が短くなると考えられるが、実際 O2 と 4 配位の Fe2 との原子間距離は 6 配位の Fe1 との距離よりも短い (図 5 (b))。しかしながら、現状 EELS スペクトルではスピンの違いを分離することができず、また O2 は非局在性因子の効果により両方のサイト分解スペクトルに寄与してしまうため、僅かな強度の違いを実験的に検出することは難しい。一方、図 6 にサイト分解された Fe L_{2,3}-edge を示す。4 配位サイトからの L3 ピークが 6 配位サイトに比べ若干低エネルギー側にシフトしていることが

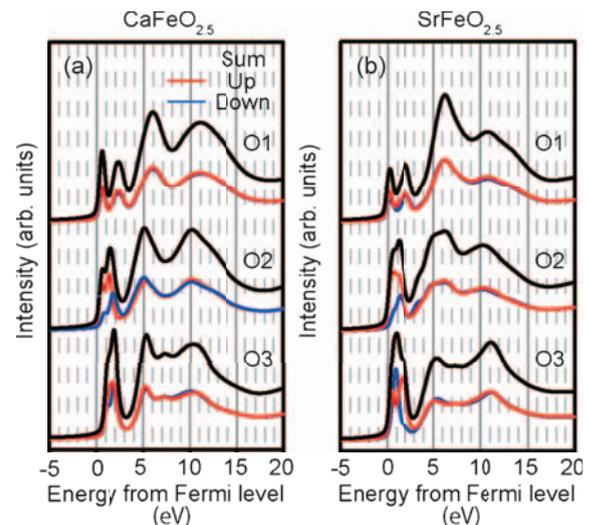


図 4 (a) CaFeO_{2.5} (b) SrFeO_{2.5} における非等価な酸素サイトのスピン分極計算 O K-edge スペクトル。

分かる。これは電荷移動により4配位のFeで3d軌道の電子数が増えると、電子同士のクーロン相互作用(斥力)が強くなることで2p準位が浅くなり、結果として遷移エネルギーが低くなったと考えられ、酸素のK-edgeの計算結果を支持する結果である。つまり、CaFeO_{2.5}ではO2と4配位のFeとの共有結合性が強いことが、八面体が層状方向に引き伸ばされた一つの原因として結論付けられる。

一方SrFeO_{2.5}の場合(図3(c)), O K-edgeのプレピーク強度が6配位と4配位で明らかに異なる。この結果はO3のプレピーク強度がO1よりも大きいということを示唆しており、計算においてもO2やO3のプレピーク強度はO1よりも大きい(図4(b))。結晶構造を見ると(図5(b)), SrFeO_{2.5}では4配位のFe2とO3の結合距離が左右でかなり異なっていることが分かる。つまり、ac面内でも異方的にO3からFe2への電荷移動が起こり、共有結合性が強くなっていると考えられる。ここで、SrFeO_{2.5}の結晶構造の計算には空間群として歪んだ4面体がac面内で規則的に並んだIbm2を使用した¹⁵⁾。実際のSrFeO_{2.5}では4配位のac面内での電荷移動は異方的にランダムに生じていると考えられ、このことが空間群がIcmmである原因であると考えられる。

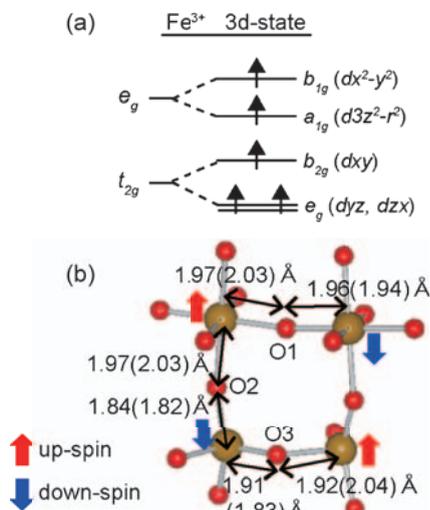


図5 (a) Ca(Sr)FeO_{2.5}のFe³⁺の3d軌道の結晶場分裂。(b) Ca(Sr)FeO_{2.5}の局所構造。数字(括弧内はSrFeO_{2.5}の値)は各Fe-O原子間距離。

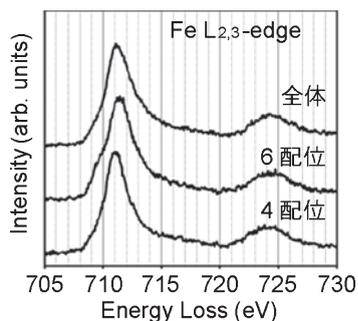


図6 CaFeO_{2.5}のサイト分解Fe L_{2,3}-edge.

6. おわりに

今回、正確な理論計算を行うことが出来る層状単結晶試料を使用し、実験・理論を併用することでサイト分解STEM-EELS法により明らかになる局所電子構造について紹介した。これら層状結晶は界面研究において単位胞中に界面を持つモデル構造と考えることが出来るが、それでもその解釈は複雑であり、解決すべき問題点も多い。今後界面や欠陥等の非周期系においてもより定量的な局所電子構造情報が抽出されるよう更なる基礎的研究が必要である。

謝 辞

本研究を行うにあたり、試料をご提供いただきました京都大学化学研究所の島川祐一教授、小松 寛氏、井上 暁氏、松本和也氏に感謝いたします。また電子顕微鏡試料作製に関して、東レリサーチセンターの大塚祐二博士、川崎直彦氏に感謝いたします。本研究の遂行にあたり日本学術振興会特別研究員奨励費(20-145)、科研費学術創成(19GS0207)およびJST-CREST「異常原子価および特異配位構造を有する新物質の探索と新機能の探求」の援助を受けた。ここに謝意を表す。

文 献

- 1) Batson, P.E., Dellby, N. and Krivanek, O.L.: *Nature*, **418**, 617 (2002)
- 2) Muller, D.A., Sorsch, T., Moccio, S., Baumann, F.H., Evans-Lutterodt, K. and Timp, G.: *Nature*, **399**, 758 (1999)
- 3) Varela, M., Findlay, S.D., Lupini, A.R., Christen, H.M., Borisevich, A.Y., Dellby, N., Krivanek, O.L., Nellist, P.D., Oxley, M.P., Allen, L.J. and Pennycook, S.J.: *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 095502 (2004)
- 4) Kimoto, K., Asaka, T., Nagai, T., Saito, M., Matsui, Y. and Ishizuka, K.: *Nature*, **450**, 702 (2007)
- 5) Bosman, M., Keast, V.J., Garcia-Munoz, J.L., D'Alfonso, A.J., Findlay, S.D. and Allen, L.J.: *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 086102 (2007)
- 6) Muller, D.A., Kourkoutis, L.F., Murfitt, M., Song, J.H., Hwang, H.Y., Silcox, J., Dellby, N. and Krivanek, O.L.: *Science*, **319**, 1073 (2008)
- 7) Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D. and Luitz, J.: wien2k, An Augmented Plane Wave/Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2002)
- 8) Haruta, M., Kurata, H., Komatsu, H., Shimakawa, Y. and Isoda, S.: *Phys. Rev. B*, **80**, 165123 (2009)
- 9) Haruta, M., Kurata, H., Matsumoto, K., Inoue, S., Shimakawa, Y. and Isoda, S.: *J. Appl. Phys.*, **110**, 033708 (2011)
- 10) Egerton, R.: *Philos. Mag.*, **34**, 49 (1976)
- 11) Grosvenor, A.P., Ramezanipour, F., Derakhshan, S., Maunders, C., Botton, G.A. and Greedan, J.E.: *J. Mater. Chem.*, **19**, 9213 (2009)
- 12) Eibschütz, M., Ganiel, U. and Shtrikman, S.: *J. Mater. Sci.*, **4**, 574 (1969)
- 13) De Groot, F.M.F., Grioni, M., Fuggle, J.C., Ghijsen, J., Sawatzky, G.A. and Petersen, H.: *Phys. Rev. B*, **40**, 5715 (1989)
- 14) Kurata, H. and Colliex, C.: *Phys. Rev. B*, **48**, 2102 (1993)
- 15) D'Hondt, H., Abakumov, A.M., Hadermann, J., Kalyuzhnaya, A.S., Rozova, M.G., Antipov, E.V. and Tendeloo, G.V.: *Chem. Mater.*, **20**, 7188 (2008)