

電子エネルギー損失分光法による 振動分光測定と材料物性分析



山本 宗昭, 吉田 朋子

1 はじめに

電子エネルギー損失分光法 (electron energy loss spectroscopy, EELS) は電子顕微鏡 (TEM/SEM) に附属した分析手法であり, 原子・分子スケールでの組成及び結合状態分析が可能な強力なツールとして, 様々な触媒のキャラクタリゼーションに応用されている。EELS は, 入射電子が物質を構成する原子で結合にはほとんど関与しない内殻電子や結合に関与する価電子によって非弾性散乱される時に失うエネルギー分布を測定するものであり, このうちコアロス領域からは, 試料の局所構造 (原子間距離, 配位数) など基本的に図 1 (右) に示す X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure, XAFS) と同様の情報を得ることができる。図 1 (左) は走査透過型電子顕微鏡 (STEM) によりサブナノメートルの局所領域から EELS (コアロス) を測定したスペクトルである。この EELS スペクトルを試料の各部から同時に

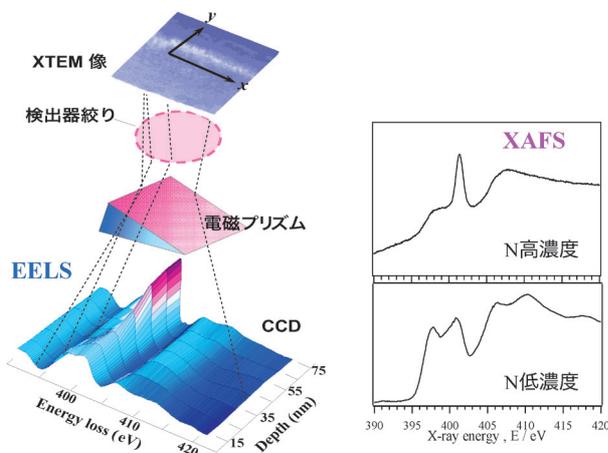


図 1 EELS (ELNES 領域) スペクトルと XAFS (XANES 領域) スペクトルの比較

Characterization of Functional Materials by EELS Vibration Spectroscopy.

取得し, データを統計処理することによって, 二次元物性マップを構築することもできる。特に 20 世紀後半になって実現した球面収差補正技術が広く普及したことから, TEM/STEM の空間分解能が著しく向上し, 最近では収差補正 STEM を用いた EELS 測定は, 材料を原子レベルの分解能で解析する上で非常に有効な手段となっている。これまでに結晶中ドーパントや, 表面, 界面, 転位, さらに遷移金属酸化物の価数分布も原子レベルの分解能で可視化されている。

2 EELS による局所振動スペクトルの測定

この他, EELS には, エネルギー吸収のない弾性散乱された透過電子により得られるピーク (ゼロロス) と, その近傍に, プラズモン共鳴やバンド間遷移を反映するローロス領域がある (図 2)。更にゼロロスの極近傍には, 赤外領域に対応するエネルギー吸収に由来するスペクトルが現れる。この赤外領域のスペクトルを得るには, ゼロロスのエネルギー幅を数十 meV 程度まで細くする必要がある。ゼロロスのピーク幅は EELS スペクトルのエネルギー分解能として用いられており, 一般的な装置では 1eV 程度であるため, 赤外領域の情報はゼロロスピークの裾野に埋もれてしまう。

EELS のエネルギー分解能を向上させるためには, 入射電子にモノクロメータを設置することが有効であり, 1990 年頃から東北大学と日本電子社のグループやフィリップス社のグループが中心となって取り組んできた。2014 年頃には数十 meV 程度まで, 最新の報告では 5 meV 以下までゼロロスピークの分解能が向上しており, 赤外領域の吸収スペクトル (振動スペクトル) が測定できるようになってきた。

具体的な研究例を挙げると, 日本では, 2014 年に Mizoguchi らのグループが早くモノクロメータを備えた走査型電子顕微鏡を用いて, イオン液体の紫外可視領域の HOMO-LUMO gap に対応する吸収スペクトルを測定すると共に, 400 meV 付近に現れたショルダーピークについて, 理論計算による裏付けと IR スペクトルとの詳細な比較から, C-H 伸縮振動による赤外領域の吸収が測定されていることを示した¹⁾。海外では,

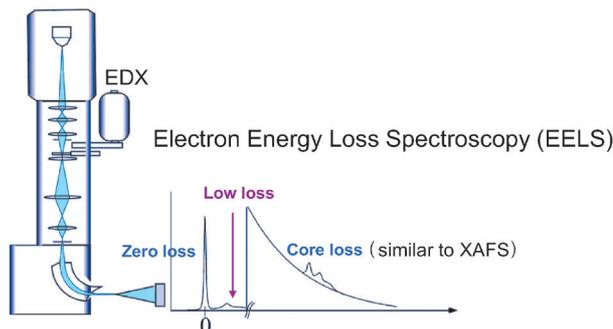


図 2 電子顕微鏡を用いた EELS 測定の概念図

Krivanek らが水素化チタン (TiH₂) やエポキシ樹脂中の水素を対象として、エネルギー領域 50~500meV の振動スペクトルを測定することで、TiH₂ 中では Ti-H の結合が弱く、水素原子の移動度が高いことや、エポキシ樹脂中の異なる共有結合 H-C, H-N, H-O についても、伸縮振動のエネルギー位置から明確に区別できることを実証している²⁾。一方、Liao らはアルミノシリケートガラスの振動スペクトルを測定し、第一原理計算により三配位酸素による吸収を帰属すると共に、この吸収を用いた空間分布マッピングにより、三配位酸素がガラスに局在する Al-rich 領域に偏在していることを示した³⁾。

最新の成果としては、重水素 (D) と水素 (H)、同位体の ¹³C と ¹²C 原子を区別した局所アイソトープマッピングが挙げられる⁴⁾⁵⁾。Hachtel らは ¹³C や ¹²C でラベルした α-アミノ酸や L-アラニンの振動スペクトルを測定し、同じ試料について測定した FT-IR スペクトルや、第一原理計算によるシミュレーションスペクトルと比較している。EELS 測定により得られる振動スペクトルのエネルギー分解能は 6 meV であり、FT-IR 測定におけるエネルギー分解能 1 meV には劣るため、直接比較することは困難であったが、分解能を EELS スペクトルと同程度に補正した FT-IR スペクトルとは良く一致し、同位体によるピークシフトも明確に表れている。

ところで、局所的な振動スペクトルが得られる反面、収束した電子線照射による試料損傷や照射効果も同時に測定されていることが懸念され、これがデータの誤差要因となる。この問題に対して、電子線照射損傷を低減した EELS 測定法も最近開発が進められている。例えば、電子プローブを低電流・短時間・数ナノメートル間隔で走査しながら、1 万点以上の走査点からのスペクトルを計測・積算する「アンダーサンプリング法」がある。この他、電子プローブを試料端から数~数十 nm 離れた点を通させることにより、非弾性散乱の非局在性を利用してローロス領域のスペクトルを計測する「アールフビーム法」も開発されている⁶⁾。特に後者では電子線は試料を透過しないため損傷は大幅に低減できる。

3 おわりに

電子銃の改良やモノクロメータの使用によって、電子

顕微鏡のエネルギー分解能が格段に向上すると共に、照射損傷を低減した EELS 測定法も開発され、これまでゼロロスピークの裾野に埋もれていた赤外領域の振動スペクトルが測定できるようになってきた。従来の EELS コアロス領域を利用した物質の結晶性を問わない状態分析に加えて、ローロス領域に注目した局所振動スペクトルの測定により、例えば化学反応プロセスに欠かせない触媒のような機能性材料表面と吸着分子の結合状態をその場観察したり、反応メカニズムを解明することが可能になるだろう。今後この技術が触媒化学研究に益々導入されることを期待している。

文 献

- 1) T. Miyata, M. Fukuyama, A. Hibara, E. Okunishi, M. Mukai, T. Mizoguchi : *Microscopy*, **63**, 377 (2014).
- 2) O. L. Krivanek, T. C. Lovejoy et al. : *Nature*, **514**, 209 (2014).
- 3) K. Liao, M. Haruta, A. Masuno, H. Inoue, H. Kurata, T. Mizoguchi : *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 5053 (2020).
- 4) J. A. Hachtel, J. Huang, I. Popovs, S. Jansone-Popova, J. K. Keum, J. Jakowski, T. C. Lovejoy, N. Dellby, O. L. Krivanek, J. C. Idrobo : *Science*, **363**, 525 (2019).
- 5) J. Jokisaari, J. Hachtel, X. Hu, A. Mukherjee, C. Wang, A. Konecna, T. Lovejoy, N. Dellby, J. Aizpurua, O. Krivanek, J. Idrobo, R. Klie : *Adv. Mater.*, **30**, 1802702 (2018).
- 6) D. M. Haiber, P. A. Crozier : *ACS Nano*, **12**, 5463 (2018).



山本 宗昭 (Muneaki YAMAMOTO)

大阪公立大学人工光合成研究センター (〒558-8585 大阪府大阪市住吉区杉本 3-3-138)。名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工専攻修了。博士 (工学)。「現在の研究テーマ」複合的分光分析による光触媒反応メカニズムの解明。

E-mail : m-yamamoto@omu.ac.jp



吉田 朋子 (Tomoko YOSHIDA)

大阪公立大学人工光合成研究センター (〒558-8585 大阪府大阪市住吉区杉本 3-3-138)。京都大学大学院工学研究科分子工学専攻修了。博士 (工学)。「現在の研究テーマ」機能性材料活性点を対象とした化学状態分析法の開発。

E-mail : tyoshida@omu.ac.jp