

# サイト分解 EELS 法による局所状態解析

## Local state analysis by site-resolved EELS

倉田博基

京都大学化学研究所

Hiroki Kurata

Institute for Chemical Research, Kyoto University

We report the site-resolved energy-loss near-edge structure (ELNES) of oxygen *K*-edge measured from a double perovskite  $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$  (LCSO) and brownmillerite  $\text{Ca}(\text{Sr})\text{FeO}_{2.5}$  crystals using scanning transmission electron microscopy (STEM) combined with electron energy-loss spectroscopy (EELS). The site-resolved oxygen *K*-edge ELNES of LCSO showed different features reflecting local chemical bonding around the Sn and Cu ions. The local electronic structure in the distorted  $\text{CuO}_6$  octahedron caused by the Jahn-Teller effect can be detected directly by the site-resolved ELNES. For brownmillerite  $\text{Ca}(\text{Sr})\text{FeO}_{2.5}$ , we found the difference of chemical bond between  $\text{FeO}_6$  octahedrons and  $\text{FeO}_4$  tetrahedrons.

### 1. はじめに

透過電子顕微鏡において入射電子線を極微細に集束し、試料上を走査しながら散乱電子強度を各点から検出する装置を走査型透過電子顕微鏡 (STEM) と呼ぶ。集束電子プローブのサイズは、照射レンズ系の性能に左右されるが、近年、このレンズ系の球面収差補正が実現されたため、0.1 nm 以下の電子プローブを得ることが可能になり、STEM 像の空間分解能が飛躍的に向上した[1]。また、STEM に電子エネルギー損失スペクトル (EELS) 法を組み合わせることにより、局所領域の化学組成や結合状態解析を行うことができ、最近では、原子分解能レベルの元素マッピングも実現されている[2-4]。これは、EELS で測定される内殻電子励起スペクトルの積分強度を電子プローブの走査点ごとにマッピングするものである。一方、内殻電子励起スペクトルの吸収端には、励起原子近傍の電子構造を反映した微細構造が現れることが知られている。このような微細構造を原子分解能レベルで測定し、局所状態解析に適用した例は限られているのが現状である[5,6]。本稿では、遷移金属酸化物の単位胞内における特定原子サイトに極微細電子プローブを入射させることにより、高い空間分解能で内殻電子励起スペクトルを測定する、サイト分解 EELS 法による局所状態解析の研究例について紹介する[7,8]。

### 2. サイト分解EELS法

結晶単位胞内の特定原子サイトの内殻電子を励起する方法として、これまで電子の動力的回折効果を利用した測定法が用いられてきた。これは、通常の透過電子顕微鏡 (TEM) を用い、結晶内での入射電子の波動関数が特定原子面上で大きな振幅を有するチャネリング条件でスペクトルを測定するもので[9]、EELS に限らずエネルギー分散型 X 線スペクトル (EDX) においてもアルケミ (Atom Location by Channeling Enhanced Microanalysis; ALCHEMI) 法として古くから知られている。この方法でも原子サイトに依存したスペクトルは測定できるが、任意のサイトを選択することは難しく、また回折現象

を利用しているため、非周期の構造には適用できない。さらに、このような条件で EELS を測定するためには、透過波から外れた微小な角度領域の非弾性散乱波を選択する必要があるため、検出感度の面からも非常に不利である。

一方、我々は図 1 に示す STEM-EELS 法によるサイト分解 EELS の計測を行っている。球面収差補正された STEM を用い、まず、高角度散乱電子を円環状検出器で測定する暗視野 (HAADF) 像を観察する。この HAADF 像は非干渉像で、その像強度は試料を構成する元素の原子番号に依存する (Z-コントラスト) ため、原子分解能の HAADF 像を観察している場合、個々の原子サイトは直感的に識別することができる。図 1 の HAADF 像は

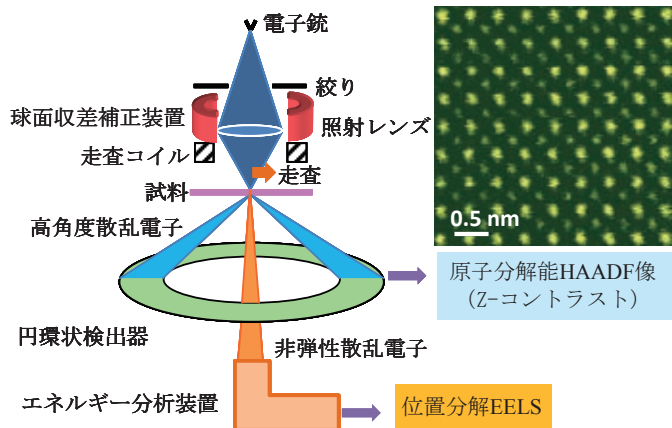


図1 STEM-EELS法の原理

SrTiO<sub>3</sub> を<001>方位から観察したもので、もっとも明るい点が Sr サイト、それらの点の中心に位置するのが Ti-O サイトであり、酸素原子のみからなるサイトは軽元素であるため可視化されていない。このような原子分解能 HAADF 像を観察しながら、特定原子サイトに電子プローブを入射させ、小角散乱された透過波近傍の非弾性散乱電子をエネルギー分析することによりサイト分解 EELS を測定する。この方法の利点は、原子分解能の HAADF 像により局所構造 (界面や欠陥のような非周期領域でも可能) を確認できるうえ、Z-コントラストによる原子コラムの同定を利用したサイト選択が自由に行える点にある。入射電子プローブサイズは 0.1 nm 以下であるため、十分な空間分解能が保持できると期待されるが、内殻電子励起のような非弾性散乱過程を利用する場合には、スペクトル情報の空間的局在性について検討を要する。

一般に STEM-EELS 法によるスペクトル計測を行う場合、励起の空間的な局在性は主に入射電子のチャネリング現象と非弾性散乱の非局在性によって支配される。サイト分解 EELS スペクトルを計測する場合、結晶の低次の晶帯軸に沿って電子プローブを入射させるため、原子コラムに沿ったチャネリングが生じている。したがって、適当な厚さの試料の場合、原子コラム上に入射した電子はコラム近傍を伝播し、他の原子サイトへデチャネリングする確率は小さいと期待される。本研究では、図 2 に示された層状ダブルペロブスカイト構造の La<sub>2</sub>CuSnO<sub>6</sub> (LCSO) 結晶に対してサイト分解 EELS 法を適用した。この結晶の b 軸に沿って 200 kV の電子を入射させた場合、結晶内での入射電子の波動関数の空間的広がりをマルチスライス法により計算した結果を図 3 に示す。計算は B サイトカチオンである Sn と Cu コラム上に電子を入射させた場合と、それぞれの原子の中間位置に入射させた場合について行われた。原子コラム上に入射させた場合は、ほぼ原子コラムに沿って電子は伝播しており、原子間位置に入射させた場合も主には最近接の酸素サイトに沿って伝播していることが分

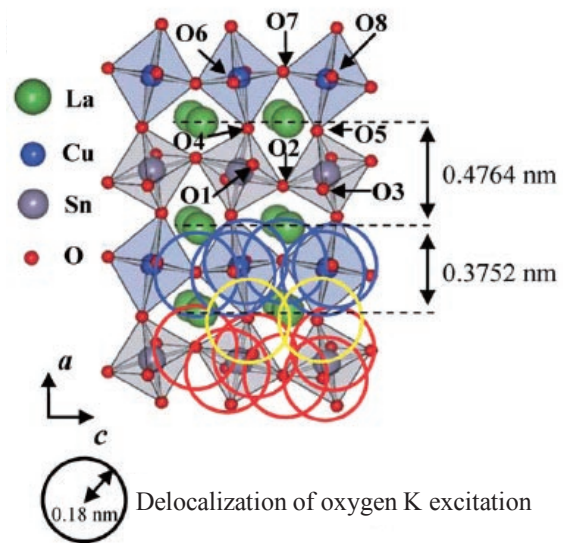


図2 La<sub>2</sub>CuSnO<sub>6</sub>の結晶構造と酸素K殻電子励起の非局在性因子

かる。したがって、B サイトカチオン上にそれぞれ電子を入射させて酸素の K 殻電子励起スペクトルを測定すれば、 $\text{SnO}_6$  と  $\text{CuO}_6$  八面体内の化学結合に起因する微細構造が独立に得られると期待される。

しかし、酸素 K 殻電子励起は内殻電子と入射電子とのクーロン相互作用によって生じるため、励起の非局在性が重要になる。非弾性散乱の非局在性については、散乱の角度分布から生じる波動光学的な分解能の式

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

を用いて評価されている[10]。ここで、 $\lambda$  は電子の波長、 $E$  はエネルギー

損失量、 $E_0$  は入射電子のエネルギーである。この式に酸素 K 殻励起エネルギー  $E=530$  eV および  $E_0=200$  keV、 $\lambda=0.0025$  nm を代入すると、非局在性因子は  $0.18$  nm と見積もられる。図 2 には、この長さを半径とする円が各酸素サイトに描かれている。この図からもわかるように、非局在性因子の観点からしても  $\text{SnO}_6$  八面体に属する酸素サイトと  $\text{CuO}_6$  八面体のそれとは分離して励起することが可能であることが分かる。ただし、両八面体をリンクしている酸素サイト O4、O5 に関しては、Sn サイトと Cu サイトから測定されたスペクトルに含まれることが予想される。

実験には球面収差補正された STEM (JEM-9980TKP1) を用いた。入射電子プローブは  $23$  mrad の収束角で形成され、そのサイズは半値半幅で  $0.1$  nm 以下である。HAADF 像の取り込み角度は  $70$  から  $170$  mrad とし、スペクトルはオメガ型フィルターを用い、 $10$  mrad の取り込み角度で測定された。エネルギー分解能は  $0.5$  eV である。試料は、 $\text{SrTiO}_3$  単結晶基板上にパルスレーザー堆積法により作製された  $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$  (LCSO) 薄膜[11]および  $\text{Ca}(\text{Sr})\text{FeO}_{2.5}$  薄膜の断面試料である。

### 3. $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ (LCSO) の局所電子構造

図 4(a)には LCSO 結晶の b 軸入射で撮影された原子分解能 HAADF 像を示す。図 2 の構造モデルで示されたように  $\text{SnO}_6$  層と  $\text{CuO}_6$  層が La 層を介して交互に配列した層状構造を有している。コントラストから Sn コラムと Cu コラムは明瞭に識別することができる。このような画像を観察しながら、それぞれの B サイトカチオンサイトに電子プローブを入射させ測定された酸素 K 殻電子励起スペクトルを図 4(b)に示す。比較のためにサイト分解されていない、広い領域を電子走査しながら測定したスペクトルも示されている。各原子サイトから測定されたスペクトルには明らかに異なる微細構造が現れており、それらは広い領域からのスペクトルとも異なっていることが分かる。すなわち、従来の方法ではそれぞれのサイトからの寄与がすべて重畳した微細構造になっているため、その帰属やサイトに特徴的な電子構造を議論することは困難であった。しかし、サイト分解することでそれぞれの八面体

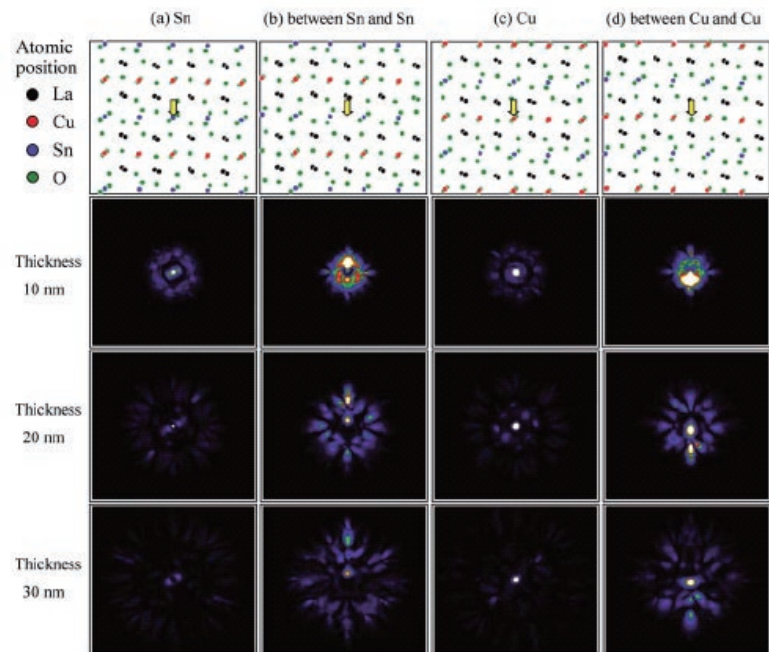


図 3  $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$  結晶の b 軸に沿って  $200$  keV の電子を入射させた場合、結晶内での入射電子の波動関数の空間的広がりをマルチスライス法により計算した結果

内の化学結合状態を調べることが可能になった[7].

各サイトからのスペクトルの微細構造の違いで顕著な点は、Cu サイトから測定されたスペクトルにはプレピーク (矢印) が観察されている点があげられる. Wien2K コードを用いた第一原理バンド計算によるスペクトルシミュレーションから、このプレピークはCuの非占有3dバンドと混成した

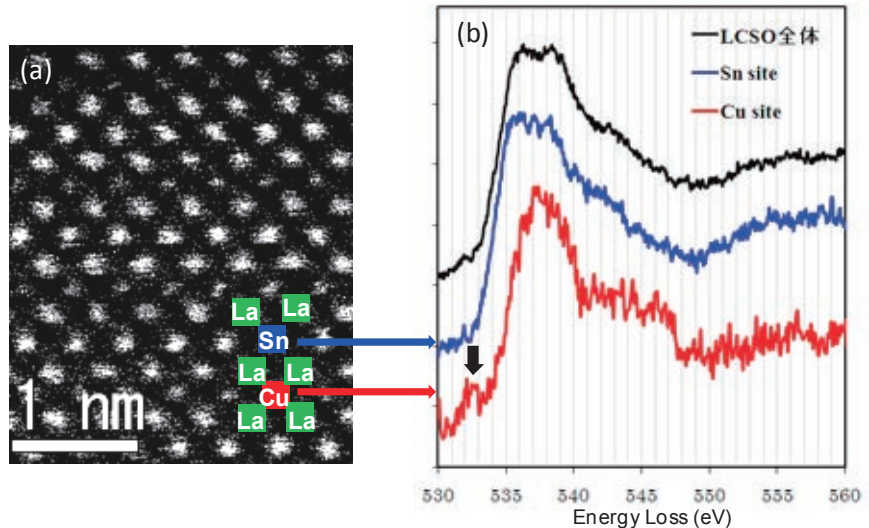


図4 La<sub>2</sub>CuSnO<sub>6</sub>の(a)HAADF像と(b)酸素K殻サイト分解EELS

酸素の非占有2pバンドへの遷移と帰属することができる. Cuとの結合に由来するプレピークがSnサイトからのスペクトルに現れないのは極めて自然な結果であると思われるが、上述したように、SnO<sub>6</sub>とCuO<sub>6</sub>八面体をリンクしている酸素サイトO4, O5はどちらのスペクトルにも寄与しているため、この実験結果はO4, O5の酸素サイトに指向したCuの空いた3d状態が存在していないことを示唆している. CuO<sub>6</sub>八面体内のCuは2価のイオンで、Jahn-Teller効果を示す典型的なイオンである. したがって、CuO<sub>6</sub>は正八面体ではなく歪んだ構造になることが知られている. その場合、結晶場によるCuの3d軌道の分裂はt<sub>2g</sub>およびe<sub>g</sub>軌道からさらに縮退がとけ、4つの軌道から形成されることになる. Cuイオンには9個のd電子が存在するため、最もエネルギーの高い準位にホールが存在している. サイト分解EELSの結果から、Cuの3dホールはO4, O5サイトに指向した軌道には存在せず、面内に指向した軌道にホールが存在することが結論される. 図5には、SnO<sub>6</sub>とCuO<sub>6</sub>八面体の局所構造と、Cuの3d準位を示す. 上述した結果より、Cuの3d電子構造は(e<sub>g</sub>)<sup>4</sup>(b<sub>2g</sub>)<sup>2</sup>(a<sub>1g</sub>)<sup>2</sup>(b<sub>1g</sub>)<sup>1</sup>となっていることが明らかになった. この電子構造の場合、z方向に指向したa<sub>1g</sub>軌道の電子数は、面内に指向したb<sub>1g</sub>軌道の電子数よりも多くなっているため、Cuと酸素間の静電反発エネルギーはz方向に強くなっていると考えられる. そのため、Cuの3d電子構造から示唆されるJahn-Teller効果によって歪んだ構造は、z方向のCu-Oの結合距離が伸びた構造であると結論付けられるが、実際、X線構造解析の結果もそれを支持する結果になっている. 以上より、サイト分解EELSにより原子分解能レベルでJahn-Teller歪みが検出されたと言える.

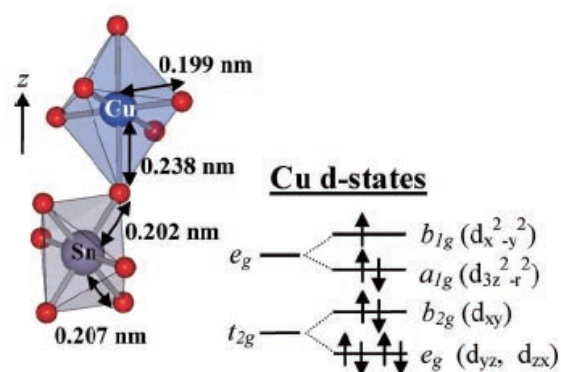


図5 La<sub>2</sub>CuSnO<sub>6</sub>の局所構造とCuイオンの電子状態

#### 4. Ca(Sr)FeO<sub>2.5</sub>の局所電子構造

図6にCaFeO<sub>2.5</sub> (CFO) およびSrFeO<sub>2.5</sub> (SFO)の<101>軸入射で撮影された原子分解能HAADF像を示す. これらの結晶はbrownmillerite構造を有し、b軸方向にAサイトカチオン(CaもしくはSr)を介して八面体FeO<sub>6</sub>と四面体FeO<sub>4</sub>が交互に積層した構造となっている. HAADF像のZ-コントラスト

トから、SFO では Sr サイトが明るいコントラストを呈するのに対し、CFO では六配位の Fe サイトが最も明るいコントラストを与えている。四配位の Fe サイトは投影方向に Fe 原子が直線状のコラム構造になっておらず、わずかにジグザグ構造になっているため、電子チャネリング効果が弱く HAADF 強度が本来の Z-コントラストから低下しているものと解釈される。いずれの結晶においても、六配位と四配位の Fe サイトは HAADF 像で明瞭に識別できるため、LCSO の実験と同様のサイト分解 EELS 測定が可能である。

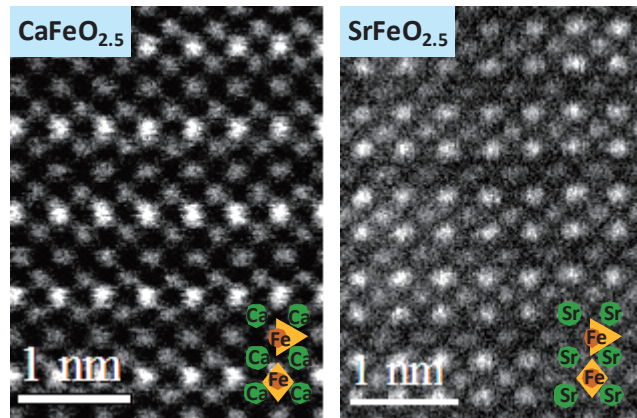


図6 CaFeO<sub>2.5</sub>とSrFeO<sub>2.5</sub>のHAADF像

図7にはCFOおよびSFOのサイト分解された酸素K殻電子励起スペクトルの微細構造を示す[8]。FeO<sub>6</sub>とFeO<sub>4</sub>から測定されたスペクトルでは明らかに異なる微細構造が観察されており、特に、吸収端直上のプレピークの強度に顕著な違いがみられる。このピークはFeの非占有3dバンドと混成した酸素の非占有2pバンドへの遷移で、FeO<sub>6</sub>とFeO<sub>4</sub>近傍の結合状態の違いを反映している。プレピーク強度は酸素サイトのホール量に比例するため、鉄-酸素間の共有結合性を表すと考えられる。図7には第一原理バンド計算によって得られた部分状態密度をもとにシミュレートしたサイト分解スペクトルも示しているが、実験スペクトルをよく再現している。計算においては、図8に示す単位胞内の独立な3つの酸素におけるK殻電子励起スペクトルをそれぞれ計算し、六配位と四配位サイトに寄与するスペクトルを構築した。計算結果の詳細な解析の結果、図8の局所構造におけるO2サイトのスペクトルにおいて、六配位のFe1との結合を示すプレピーク強度は弱く、四配位のFe2との結合を示すプレピーク強度が強いことが明らかになった。すなわち、Fe2-O2の共有結合性がより強いことが示唆され、そのためFe2-O2の結合は短くなっているものと解釈された。一方、Fe1-O2の共有結合性は弱く、FeO<sub>6</sub>八面体中のFe1-O2の結合は他の結合に比べて長くなった結果、八面体は歪んだものと解釈することができる。前節のLCSO中のCuO<sub>6</sub>八面体の歪みの原因はJahn-Teller効果によるものであったが、CFOやSFOにおけるFeO<sub>6</sub>八面体の歪みは局所的な共有結合性の違いに起因していると考えられる。その傾向はCFOに比べてSFOにおいて顕著であることも、サイト分解EELSによって明らかにされた。

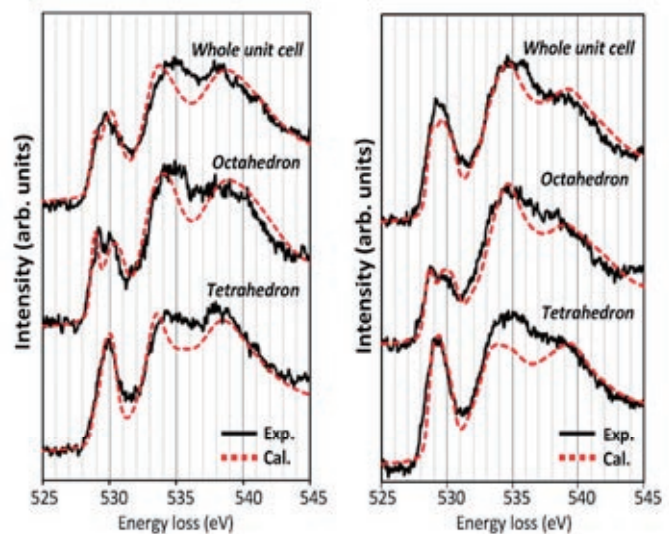


図7 CaFeO<sub>2.5</sub>とSrFeO<sub>2.5</sub>の酸素K殻サイト分解EELS

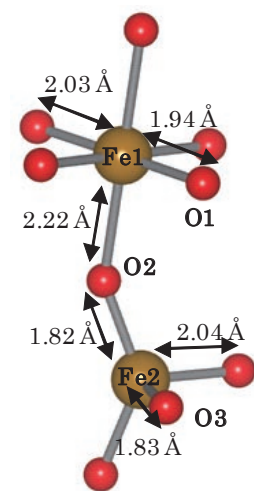


図8 SrFeO<sub>2.5</sub>の局所構造

## 5. おわりに

本稿で紹介したサイト分解 EELS 法は、従来の動力学的回折効果を利用した方法に比べより直接的で、非周期系の界面や構造不整領域にも適用可能な有効な方法である。その高い空間分解能を利用して、結晶単位胞内の局所的な結合状態を解明できる点は、空間的に平均化された情報のみが得られる他の分光法に比べても大きな特徴を有していると言える。今後は、局所構造変化に伴う電子状態の変化を捉える有効な手法としてその応用が期待される。

本稿で紹介した研究は治田充貴氏（現在、物質・材料研究機構）および磯田正二京都大学名誉教授との共同研究によるもので、深く感謝いたします。また、酸化物試料をご提供いただいた京都大学化学研究所の島川祐一教授と同グループの皆様にも深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] S. J. Pennycook and P. D. Nellist, “*Scanning Transmission Electron Microscopy*” (Springer, 2011).
- [2] K. Kimoto, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui, and K. Ishizuka, *Nature*, **450**, 702 (2007).
- [3] M. Bosman, V. J. Keast, J. L. Garcia-Munoz, A. J. D’Alfonso, S.D. Findlay, and L. J. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 086102 (2007).
- [4] D. A. Muller, L. F. Kourkoutis, M. Murfitt, J. H. Song, H. Y. Hwang, J. Silcox, N. Dellby, and O. L. Krivanek, *Science* **319**, 1073 (2008).
- [5] T. Mizoguchi, M. Varela, J. P. Buban, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, *Phys. Rev. B* **77**, 024504 (2008).
- [6] G. Yang, Q. Ramasse, and R. F. Klie, *Phys. Rev. B* **78**, 153109 (2008).
- [7] M. Haruta, H. Kurata, H. Komatsu, Y. Shimakawa, and S. Isoda, *Phys. Rev. B* **80** 165123 (2009).
- [8] M. Haruta, H. Kurata, K. Matsumoto, S. Inoue, Y. Shimakawa, and S. Isoda, *J. Appl. Phys.* **110**, 033708 (2011).
- [9] J. Taftø and O. L. Krivanek, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 560 (1982).
- [10] R. F. Egerton, “*Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*” 2nd ed. (Plenum, 1996).
- [11] A. Masuno, M. Haruta, M. Azuma, H. Kurata, S. Isoda, M. Takano, and Y. Shimakawa, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 211913 (2006).

## 著者略歴



倉田博基 (Hiroki KURATA)  
京都大学化学研究所 准教授

1986年 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士課程単位取得退学  
1987年 京都大学化学研究所 助手  
1996年 日本原子力研究所 副主任, 主任研究員  
2002年 京都大学化学研究所 助教授