透過電子エネルギー損失分光における内殻励起スペクトルを利用した軽元素材料の局所領域構造解析

武藤 俊介・田辺 哲朗

名古屋大学・理工科学総合研究センター・総合エネルギー科学 ☎ 464 8603 愛知県名古屋市千種区不老町

(2002年3月14日受理)

Analysis of Local Structures in Light-Element Materials by Core-Excitation Spectra in Transmission Electron Energy-Loss Spectroscopy

Shunsuke MUTO and Tetsuo TANABE

Division of Energy Science, Center for Integrated Research in Science and Engineering, Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464 8603

(Received March 14, 2002)

Analysis of core-loss spectra in electron energy-loss spectroscopy associated with transmission electron microscopy (TEM-EELS) is introduced as a tool giving information equivalent to X-ray absorption fine structure (XAFS) on nano-scale areas. After briefly describing the principle of TEM-EELS, including extended energy-loss fine structure (EXELFS) and energy-loss near edge structure (ELNES), merits and demerits of TEM-EELS are compared to those of XAFS analysis. A new analysis method applying the 'wavelet transformation' is introduced. This method is effective particularly to isolate the signals from the original EXELFS spectrum containing noises and artifacts. Furthermore, information on higher-order coordination shells and many-body correlations can be extracted from the EXELFS interference function, using the wavelet transformation. As an application example of this method, we show characterization of local structural relaxation of amorphous silicon by intense X-ray illumination. Finally some future prospects of TEM-EELS are briefly mentioned.

1. はじめに

X線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure, XAFS) に関する基礎・応用研究はシンクロトロン放射光のような高輝度X線施設の発展と相俟って、今や極めて広範な分野にわたって展開されている。XAFSを構成する2つの微細構造解析、すなわち吸収端広域微細構造 (Extended absorption edge fine structure, EXAFS) による短範囲構造の解析および吸収短近傍微細構造 (X-ray absorption near edge structure, XANES または Near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS) による含有元素周囲の局所的な化学結合状態の同定は80年代以降の理論および実験技術の進展と共に¹⁾、標準的な解析ソフトウ

エアも各地の主たる研究所で整備され²⁾、多くの材料研究者にとって一つの身近なツールとなっている。

本稿で取り上げる透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) を用いた電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy-Loss Spectroscopy, EELS) における内殻電子励起スペクトルはX線によるEXAFS, XANESのほぼ等価対応物として捉えることができる。TEM-EELSではX線の代わりに高エネルギーの電子線を固体内電子準位の励起源として用いる点に大きな特徴を持っている。TEM-EELS法が広く一般に利用されるようになるのは80年代後半、商業機として位置敏感検出器によるパラレル型検出器がTEMの付属装置として発表されて以後である³⁾。その後分光器および検出器の急速な発展によって、元素分布や化学結合性の違いをサブミクロンスケールで二次元マッピング⁴⁾するなど、今

E-mail: muto@cirse.nagoya-u.ac.jp

や TEM-EELS 法は電子顕微鏡学における 1 つの主要分野を形成している。

これらのすべてを網羅することは紙面数と筆者の力量を超えるため、詳細については文献を参照してほしい。本稿では最近我々が特に力を入れて行っている電子エネルギー損失広域微細構造 (Extended Energy-Loss Fine Structure, EXELFS) 解析を中心に応用研究例を紹介したいと思う。

2. TEM-EELS 装置の原理と特徴

2.1 装置の概要

Fig. 1 に現在最もよく用いられているポストコラム型分光器 + パラレル検出器 (PEELS) を例とした TEM-EELS の原理図を示す。単色の入射電子は試料を通過する際に引き起こす様々な素励起過程によってエネルギーを失う (非弾性散乱)。この透過電子を電磁プリズムによってエネルギーに応じて分散させ、1024 チャンネルの多チャンネル検出器 (半導体素子 (PDA) または CCD) で強度測定したものがエネルギー損失スペクトルである。現在用いられている分光器の測定可能エネルギー範囲は通常 0-3000 eV である。したがって原理的にはバンドギャップ内の局在準位から価電子励起スペクトルおよび内殻電子の励起スペクトルまでの測定が可能である。現在、このようなポストコラム型 (電子顕微鏡本体の下に装着) PEELS の他に、TEM 鏡筒の中間レンズの間に分光器 (その形状によって Ω 型、 γ 型エネルギーフィルターなどと呼ばれる) を配したインコラム型の分光器⁴も商業機ベースで利用できるようになっている。

TEM-EELS のエネルギー分解能は用いる入射電子の単色性でほぼ決まる。電界放出型の電子銃と組み合わせ

た TEM-EELS 商業機の保証エネルギー分解能は 0.5-0.7 eV である。さらに電子銃の下にエネルギーフィルターを挿入して電子の単色性を上げた EELS 専用機による最高エネルギー分解能はおよそ 12 meV にまで達しているが⁵、入射電子強度を犠牲にしなければならない。

2.2 TEM-EELS 法の特徴

前項で述べたように、TEM-EELS では透過電子顕微鏡の高エネルギー (100-1,000 keV) 単色電子線を一次励起源として用いるために、XAFS 法に対して以下のような利点を持っている^{6,7}:(1) 入射電子線は電磁レンズによってナノメートルオーダーのサイズにまで絞ることができ、像モード (TEM モード) で特定の場所 (例えば界面、微小析出物その他の格子欠陥) における局所ナノ領域分析が可能である。(2) 電子回折モードを利用して特定の散乱ベクトルをもつ電子のエネルギー損失を測定できる。これは偏光 X 線を利用する XAFS 測定にほぼ対応するといえよう。(3) また実空間における電子波動場の変調 (電子チャネリング効果) を利用した原子サイト選択的な測定も可能である⁸。(4) TEM はごく普通の実験室に収容可能であり放射光のように大掛かりな施設を必要としない。(5) 適当な試料ホルダーを選択することにより、幅広い温度設定において固体だけでなく液体までも測定することができる⁹。

以上のように TEM-EELS 法は機動性の高い手法であるが、電子と物質の相互作用が大きいために試料中で何度も非弾性散乱を受ける (多重ロス)、入射電子が透過可能な薄膜試料を作成する技術を要する、などの欠点も併せ持っている。その意味において TEM-EELS 法は XAFS 法と競合させるものではなく、むしろ放射光のカバーしていない波長領域である軽元素の解析、ミクロンオーダー以下の局所領域の解析において有利であり、お互いに補完し合うものとして利用されるのが適当であろう。その他、特に EXELFS と EXAFS 法との比較は既に他の場所に述べたので、詳しくはそちらを参照していただきたい⁷。

2.3 TEM-EELS 原理の概略

EELS のスペクトル強度を議論するためには固体に電子が入射し非弾性散乱される過程を考える必要がある。運動量 hk_0 、エネルギー E_0 の高速電子が固体との相互作用 (非弾性散乱による固体内電子の励起) によってエネルギー E を失い運動量が hk に変化したとき、運動量保存則は

$$hk_0 - hk = hq \quad (1)$$

と表される。TEM-EELS では入射電子のエネルギーが大きいので運動量移送 hq は hk_0 に比べ小さく、したがって散乱角 θ も小さい。またエネルギー保存則により

Fig. 1 Schematic diagram of the parallel detection system of electron energy-loss equipped with a transmission electron microscope (TEM).

$$E = E_f - E_i \quad (2)$$

となる。ここで E_i は固体内電子系の基底状態エネルギー準位, E_f は励起状態のエネルギー準位である。したがって EELS とは角度 θ の方向の立体角 $d\Omega$ 内に散乱される電子の強度を, 損失エネルギー E の関数として測定することに他ならない。

EELS のスペクトル強度は, Born 近似の範囲で次のような非弾性散乱断面積と呼ばれる散乱確率によって記述される^{1, 4)}。

$$\frac{d^2\sigma(E, \theta)}{dE d\Omega} = \frac{4}{a_0^2 q^4} \sum_f |\langle f | \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle|^2 \cdot \delta(E - E_f + E_i) \quad (3)$$

ここで, a_0 は Bohr 半径, $|i\rangle$ と $\langle f|$ はそれぞれ固体内多電子系の基底状態と励起状態の波動関数である。 $S(\mathbf{q}, E)$ は動的構造因子と呼ばれ, 電子密度の揺らぎの空間および時間に関する相関関数のフーリエ変換である。動的構造因子は回折結晶学における構造因子を拡張・一般化したものであるが, EELS では電子のエネルギーが変化するので動的な電子密度揺らぎを問題にしなければならない。光学分野においてこのような問題を理論的に扱うための枠組みは, 複素誘電関数を用いることによって与えられる。(3) 式の非弾性散乱断面積はこの複素誘電関数 $\epsilon(\mathbf{q}, E)$ を用いて

$$\frac{d^2\sigma(E, \theta)}{dE d\Omega} = \frac{4\epsilon_0}{N\pi a_0^2 e^2 q^2} \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(\mathbf{q}, E)} \right] \quad (4)$$

のように書きかえることができる⁴⁾。右辺の $\text{Im}(-1/\epsilon)$ は損失関数と呼ばれ, 固体のマクロな光学的性質と密接に関係している。EELS の測定とはまさしくこの複素誘電関数を広いエネルギー範囲にわたって計測することに他ならない。

本稿で主として問題とする電子の損失エネルギーが大きい領域(内殻電子励起)では複素誘電関数 $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ において

$$\epsilon_1 \approx 1, \epsilon_2 \ll 1 \quad (5)$$

の関係が成り立つ。その結果, 損失関数をほぼ ϵ_2 と近似することができ, EELS 強度を直接一電子励起スペクトルとみなすことができる。今, ある特定元素の内殻吸収端を考えると, TEM-EELS では運動量移送が小さいので

$$|f| \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) |i\rangle|^2 \approx |f| \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} |i\rangle|^2 \quad (6)$$

と近似できる。これは XAFS において成り立つ双極子選択則を意味し¹⁾, したがって XAFS 法において確立された解析手法をそのまま適用してスペクトルを解釈できる。

3. EXELFS 解析とその共有結合性軽元素物質への応用

内殻吸収端スペクトルの高エネルギー側に現れる振動構造は小角散乱の条件下で EXAFS と等価な構造を与え。これを波数の関数として表したものを EXELFS 干渉関数 ($\chi(k)$) と呼び, 次の EXAFS と同じ基本式で記述される。

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{r_j^2} \frac{f(k)}{k} \cdot \exp(-2r_j/\lambda_i) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \cdot \sin[2kr_j + \varphi(k)] \quad (7)$$

二体分布のみを考慮すると, r_j, N_j はそれぞれ第 j 近接配位殻の半径(原子間距離)および平均配位数, λ は散乱電子の平均自由行程, σ^2 は原子間距離 r_j の平均二乗揺らぎである。EXELFS 干渉関数のフーリエ変換の強度をとることによって部分動径分布を得ることができるのは EXAFS 法と同じであり, これによるごく一般的な解析法とそれに伴う留意点などは既に他の場所で詳しく論じた^{6, 10, 11)}。

EXELFS/EXAFS 干渉関数は多重散乱を通して三体以上の多体相関の情報を含んでいる。(7) 式において r_j を励起された原子を始点とする電子の全散乱経路長の半分と読みかえれば, 多重散乱成分も含めて同じ式で表される¹¹⁾。我々が主たる研究対象としている四面体配位を基本構造単位とする共有結合性軽元素物質(シリコン, シリカ, 炭化珪素など)とその非晶質体では第一・第二近接原子対が作る三角形に沿った散乱経路の干渉関数への寄与は決して小さくはなく, なおかつこれらは非晶質の局所構造とその物性を決める際の重要な情報源である。そこでこれらの情報を抽出するために我々が最近進めている新たな試みを以下に述べる。

3.1 ウェーブレット解析の応用¹²⁾

一般に材料科学で扱う様々な量は, 一連の数値列からなる一次データから情報を抽出することによって得られる。このような数値列を連続スペクトルと見なして様々な周期, 振幅を持った波の重ね合わせとして表現することができる。このような方法の最もポピュラーなものが正弦波の重ね合わせで表現するフーリエ解析である。新たな信号解析の手段として最近注目されているウェーブレット変換による解析はこの正弦波の代わりに空間的に局在した関数を用いる¹³⁾。

フーリエ解析とのアナロジーで, 任意の関数 $f(x)$ (実験データ) をウェーブレット基底関数 $\psi(x)$ (マザーウェーブレットという) で展開することを考えてみると, 一次元変換の展開係数は次のウェーブレット変換で表されることがわかっている:

$$(W_{\psi}f)(b, a) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{|a|}} \psi^*\left(\frac{x-b}{a}\right) f(x) dx \quad (8)$$

ただし*は複素共役を表す。ここで重要なことはフーリエ変換が1つの変数(周波数空間, ここでは変数 a)を持つことに対し, ウェーブレット変換は2つの変数 a, b (これを信号平面と呼ぶ)を持つことである。 a をスケールパラメータ, b をトランスレートパラメータという。パラメータ b によって関数 $\psi(x)$ は平行移動, a によって幅が伸縮する。任意の関数系においてこのような定義が可能であるが, フーリエ変換のように離散化することによって有限個の基底関数で関数展開できることが取り扱い上望ましい。そこで次のような操作を行う。

信号平面上での2点 $(b, 1/a)$ と $(b, 1/a)$ が不確定性原理によって定められるひとつの最小単位領域内に含まれていればウェーブレット変換 $(W_{\psi}f)(b, a)$ と $(W_{\psi}f)(b, a)$ はもはや独立な量とは言えない。そこで互いに同一の最小単位領域に属さないような代表点 $(b, 1/a)$ を選び, これについて $(W_{\psi}f)(b, a)$ の値を列挙するのが最も効率のよい方法である。それは座標 $(b, 1/a)$ を通常2つの整数 j, k によって $(b, 1/a) = (2^{-j}k, 2^j)$ のように離散化することで実現される。すると(8)式の逆変換は

$$f(x) = \sum_j g_j(x) \quad (9)$$

$$g_j(x) = \sum_k d_k^{(j)} \psi(2^j x - k) \quad (10)$$

と表される。ここで $d_k^{(j)}$ が信号平面における分解係数である。指標 j はレベルと呼ばれ, もとの関数をウェーブレット成分 $g_{-j}(x), g_{-j+1}(x), \dots$ に分解したことに相当する。これを多重解像度分解と呼ぶ¹³⁾。具体的な分解公式は文献10)に詳しく述べた。マザーウェーブレットが直交基底関数を構成していればこのような分解は一意的である。また(10)式からわかるように, レベルが一段下がるごとに周波数は1つ上のレベルの半分となる。ウェーブレットによるスペクトル分解は実空間で行われるため, フーリエ変換のようなデータ打ち切り効果によるスペクトルの歪みやエネルギーのロスのないことが特徴である。

ウェーブレット変換の基底関数(マザーウェーブレット)は, いくつかの数学的制限を満たせば任意に構成することができる¹³⁾。このためデータに含まれる信号の特性に応じて適切な関数系を選定することがその成否を左右する。以下 EXELFS 解析では, 正弦波に近い対称性を持ち, 双直交基底を構成する4階Bスプラインウェーブレットを使用する¹³⁾。このウェーブレットの形状をFig. 2に示す。ウェーブレット関数のゼロでない区間を

Fig. 2 Plot of the mother wavelet function, $\psi(x)$, for the rank-4 cardinal B-spline wavelet.

Fig. 3 Multi-resolution decomposition of the EXELFS interference function, $k^3\chi(k) (= f_0(k))$ extracted from the Si K-edge of a 6H-SiC crystal, using the spline wavelet. The vertical scale for $\{g_{-j}(k)\}$ is enhanced by a factor of 3.

「台 (Support)」と呼ぶ。ウェーブレットは台がコンパクトであることが特徴である。

Fig. 3に炭化珪素(β-SiC(6H構造))のシリコンK殻吸収端から抽出した干渉関数の多重解像度分解の結果を示す。ここではレベル-5の基本周波数と第一近接原

子間距離に対応する振動周波数とを合わせるようにサンプリングポイントの間隔を決めた。したがって更に長波長の成分であるレベル-6は干渉関数抽出の際に用いたポストバックグラウンド規格化関数に由来する artifact である^{10, 12)}。またレベル-1 および-2 の高周波成分は波数に伴って振幅が増大しており、主にこれらがノイズ成分からなっていることがわかる。これに対しレベル-4 および-5 はその包絡線の形状から明らかに EXELFS 干渉関数のシグナルである。そこでこのレベル-4 および-5 のみで干渉関数を再構成し、部分動径分布関数を求めたものを Fig. 4 に示す。第一および第二配位殻のピークがきれいに分離され、 $r \leq 0.1$ nm の大きなゴーストピークもない。動径分布を求めるためのフーリエ変換において窓関数を使用する必要がないため、使用する窓関数による動径分布ピークの広がりおよび位置のずれがない。このために EXELFS 解析の手続きが大幅に簡略化される利点がある。

レベル-4 のスペクトルの基本周波数はレベル-5 の倍であり、第一配位殻の成分はきれいに除かれている。SiC 結晶の局所構造（ダイヤモンド構造）を表す Fig. 5 を参照すると 0 2 0, 0 3 0 の第二、第三近接原子対による二体散乱のほか、0 1 2 0 及び 0 2 1 0 の三体散乱経路と 0 1 0 1 0 の四体散乱経路までの情報が含まれていると考えられる。これらの q 体散乱経路による干渉関数成分をそれぞれ経路長の短い順に $\chi^{(q)}(k)$ と表すことにして、その成分毎に第一原理計算プログラム（FEFF 8.0 コード¹⁴⁾）を用いて求めたスペクトルプロファイルを Fig. 6 に示す。一番上に太線で示したレベル-4 の振幅・位相は、第二近接原子対に

Fig. 4 Partial radial distribution functions (PRDF) obtained by Fourier transformation (FT) of $g_{-4}(k) + g_{-5}(k)$ (solid line) and of $f_0(k)$ (dashed line) in Fig. 3.

よるスペクトル $\chi^{(2)}(k)$ だけでは説明がつかず、破線で示したこれらの各成分の和スペクトルとよく一致す

Fig. 5 Local atomic configuration in a SiC crystal for considering the scattering paths.

Fig. 6 Comparison between $g_{-4}(k)$ and the sum of the component interference functions of the second neighbor atomic pairs ($\chi^{(2)}_2(k)$), two shortest three-body scattering paths ($\chi^{(3)}_1(k)$ and $\chi^{(3)}_2(k)$), third neighbor pairs ($\chi^{(2)}_3(k)$) and four-body path between the first neighbor pair ($\chi^{(4)}_1(k)$) indicated below.

る。但し $k > 80 \text{ nm}^{-1}$ の高波数側で一致が悪いのは、もとのデータに含まれるノイズ成分に起因している。

一般のフーリエ解析によってこのような周波数分解をすると、基底関数が無限の台を持つ正弦波であるので、スペクトルの全領域にわたって様々なノイズ成分の混入を避けることができない。干渉関数の振幅はむしろ低波数側において大きく、この部分を重点的に成分解析するためにはウェーブレット変換はこの上なく有用である。実際にこの手法を利用して、例えば次節に示すように粒子線、光などの照射によって誘起される非晶質の局所構造変化を半定量的に捉えることが可能である^{11, 15, 16}。

3.2 白色光照射による非晶質シリコンの局所構造変化

結晶シリコン基板上に成長させた非晶質シリコン薄膜に放射光のような強い X 線を照射しながら加熱すると、転位のほとんどない単結晶に再結晶化するという現象が報告された¹⁷。この現象は高密度の内殻電子励起 (Auger 過程など) によるイオン化に伴って大量のフレンケル対が生成され、再結晶化における原子拡散を促進したと解釈されている。我々はこの結果を受け、放射光照射によって実際に非晶質シリコン中でどのような局所構造変化が起こっているかを TEM-EXELFS を用いて解析した。厚さ約 30 nm の非晶質シリコン (a-Si) および水素化非晶質シリコン (a-Si:H, 水素量およそ 10%) 薄膜をプラズマ気相成長法で岩塩単結晶に蒸着したものを試料として用い、これらの一部をローレンスバークレイ研究所先端光源施設 (ALS) において白色光照射を 50 時間室温で行った。

Fig. 7 (a) に a-Si 試料から抽出した干渉関数 f_0 を示す。これを前節同様ウェーブレット変換による多重解像度解析を行った。Fig. 7 (b), (c) にそれぞれ第一配位殻成分であるレベル-5 と第二配位殻と三体経路を含むレベル-4 成分を示す。特に低波数側においてレベル-4 成分が確かに変化していることがわかる。

計算機シミュレーションによる三体相関の分布を調べると、非晶質シリコンでは安定な正四面体配位の場合の三体 (Fig. 6 の 0-1-2-0 経路に対応) と、非晶質特有の三体経路である 5 員環の第二近接原子対が二辺をなし、第一近接原子対が底辺をなす二等辺三角形の経路の頻度が最も高い¹⁸。そこで第二近接原子対とこれら 2 つの三体経路成分の計算スペクトルでレベル-4 のフィッティングを試みた。50 時間放射光照射した a-Si に対するフィッティング結果を例として Fig. 8 に示す。これを見るとこのスペクトルは第二近接配位殻成分 $\chi^{(2)}(k)$ と正四面体配位に対応する三体分布成分 $\chi^{(3)}(k)$ が主なスペクトル成分であることがわかる。同様にすべての試料のレベル-4 スペクトルをフィッティングして求めた各

Fig. 7 (a) EXELFS interference functions, $k\chi(k)$ ($=f_0(k)$) isolated from the Si K-edge in amorphous silicon thin films (a-Si), as grown (solid line) and irradiated by white X-ray for 50 h at the Advance Light Source (ALS) in Lawrence Berkeley Laboratory (broken line). (b), (c) Multi-resolution decomposition of $f_0(k)$.

Fig. 8 Curve-fitting of the decomposed $g_{-4}(k)$ component in Fig. 7 with the calculated components shown inset. The relatively large deviations around $57-67 \text{ nm}^{-1}$ are likely caused by the double core excitation of the K- and L-absorption edges.¹⁹

成分の放射光照射前後の相対変化を Table 1 に示す。ただし第一配位殻成分であるレベル-5 については通常の ratio 法で配位数などを求めた。また $\chi^{(3)}(k)$ 成分は小さかったので表からは省いている。ここで非晶質からのスペクトルを限られた種類の成分を用いてフィッティングしているので、値において必ずしも定量性は保証されおらず、あくまで定性的な変化として捉える必要がある。特に注目すべきは、a-Si では最近接原子対の配位数

Table 1 Derived change in 2- and 3-body distributions in a-Si and a-Si : H by X-ray irradiation. (R_p : total path length)

	$\chi^{(2)}(R_p = 0.470 \text{ nm})$	$\chi^{(2)}(R_p = 0.765 \text{ nm})$	$\chi^{(3)}(R_p = 0.85 \text{ nm})$
	$\Delta C_n(\%)$	$\Delta C_n(\%)$	$\Delta C_n(\%)$
a-Si	+ 1.8 3.6	- 5.1	- 33
a-Si : H	+ 0.08	+ 17	+ 28

Partial interference function: $\chi_p(k) = \sum_n C^{(n)} \chi^{(n)}(k) \exp[-\sigma_n^2 k^2]$

$\chi^{(n)}(k) = A_n(k) \sin[R_{pn}k + \Psi_n(k)]$, $n = 2$: 2-body

$n = 3$: 3-body

$\chi^{(2)}_1$: 2-body distribution of 1st neighbor pair

$\chi^{(2)}_2$: 2-body distribution of 2nd neighbor pair

$\chi^{(3)}_1$: 3-body distribution of 0-1-2-0 path

が増加したが正四面体配位に対応する三体分布が減少していることである。

Table 1 の結果は次のように解釈できると考えている^{11, 16)}: a-Si では個々の安定な結合角を一樣に犠牲にしてもダングリングバンドを減らし全体としてエネルギー的に有利な方向に構造緩和したことに他ならない。これは放射光照射後の昇温による再結晶化初期において結晶核がより一樣に生成されたことと一貫している¹⁶⁾。これに対し, a-Si : H では未結合手が水素終端化されているので第一近接原子対の配位数はほとんど変化しない。しかし水素終端によって局所的な構造自由度が増したために結合角全体を歪ませることなく安定な正四面体配位の頻度を増加させることができたものと思われる。

ここで紹介した多重解像度解析は, 干渉関数に現れる高次配位殻および多体分布の微妙な変化をノイズと区別して捉えることを可能にするが, それを更に個々の構成成分に分離することにはまだ成功していない。このために(8)式に戻って, アナライジングウェーブレットと呼ばれる解析関数を用いた連続変換を適用することを検討中である。

4. 結びに代えて ELNES 法の応用, その他

内殻吸収端から 30 eV 程度までの領域に現れるスペクトルの微細構造 ELNES は XAFS における XANES (または NEXAFS) に対応する。本稿では紙数の都合上述することができなかったが, TEM-EELS における ELNES の解析はこれまで空間構造の情報のみであった TEM 法に局所的な化学結合や電子構造の情報を付与するものとして, 近年急速にその利用が増大しつつある⁴⁾。特に高分解能原子レベル観察と組み合わせる様々な異相界面, 結晶粒界の化学結合変化を捉えることにおいて大きな成果を上げている²⁰⁻²²⁾。現在では第一原理計算による XANES/ELNES の理論計算法がほぼ確立し^{23, 24)}, 詳細な解析が幅広く行われている。

TEM における EXELFS/ELNES の解析は, 多重散乱や試料作成などの問題を差し引いても, 軽元素分析やミクロンオーダー以下の局所領域分析に関しては XAFS に比べ圧倒的に有利である。それにもかかわらず放射光による XAFS 人口に比べ, TEM-EELS 法を利用する人口は TEM ユーザーに特化されている感がある。一般に TEM の操作は難しいという先入観が TEM-EELS の利用を阻んでいると思われるが, 本稿が TEM と XAFS 利用者との親交が生まれる契機となることを願うものである。

謝 辞

本稿の執筆を薦めていただいたシーエーズ(株)赤井俊雄氏に心からの謝意を表したい。また吉田朋子博士(名古屋大学大学院工学研究科)には XAFS についての様々な情報をいただいた。なお, ここで紹介した研究の一部は文部科学省科学研究補助金(基盤研究一般(A)(1))および(財)中部電力基礎技術研究所研究助成金の援助を受けた。

文 献

- 1) 例えば“EXAFS: Basic Principles and Data Analysis”, ed. by B.K. Teo (Springer, Berlin, 1986).
- 2) http://ixs.iit.edu/catalog/XAFS_Programs を参照。
- 3) O.L. Krivanek, C.C. Ahn and R.B. Keeney: Ultramicroscopy **22**, 103 (1987).
- 4) R.F. Egerton: “Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope” (Plenum, New York, 1996).
- 5) M. Terauchi, R. Kuzuo, F. Satoh, M. Tanaka, K. Tsuno and J. Ohyama: Microsc. Microanal. Microstruct. **2**, 351 (1991).
- 6) 武藤俊介: “電子顕微鏡 基礎技術と応用 1998” (学際企画, 1998) p. 212.
- 7) 武藤俊介: 電子顕微鏡 **36**, 65 (2001).
- 8) J. Taftø and O.L. Krivanek: Phys. Rev. Lett. **48**, 560

- (1982).
- 9) S. Arai, S. Tsukimoto and H. Saka: *Microsc. Microanal.* **4**, 264 (1998).
- 10) Y. Kobayashi, S. Muto, C.J. Echer and T. Tanabe: *J. Electron Microsc.* **48**, 525 (1999).
- 11) 武藤俊介, 田辺哲朗: *日本金属学会誌* **65**, 332 (2001).
- 12) S. Muto: *J. Electron Microsc.* **49**, 525 (2000).
- 13) 榊原 進: “ウェーブレットビギナーズガイド” (東京電機大学出版局, 1995).
- 14) A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr and S.D. Conradson: *Phys. Rev. B* **58**, 7565 (1998).
- 15) S. Muto, K.M. Yu, W. Walukiewicz, H.C. Jin and J.R. Abelson: *Proc. 12th European Cong. on Electron Microscopy, EUREM-12*, I 319 (2000).
- 16) S. Muto, Y. Kobayashi, K.M. Yu, W. Walukiewicz, C.J. Echer, S. McCormick and J.R. Abelson: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 5890 (1998).
- 17) F. Sato, K. Goto and J. Chikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L 205 (1991).
- 18) A. Filipponi, A. Di Cicco, M. Benfatto and C.R. Natoli: *Europhys. Lett.* **13**, 319 (1990).
- 19) A. Filipponi, E. Bernieri and S. Mobilio: *Phys. Rev. B* **38**, 3298 (1988).
- 20) H. Ichinose, Y. Zhang, Y. Ishida, K. Ito and M. Nakanose: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **466**, 273 (1997).
- 21) 山本剛久, 幾原雄一, 佐久間健人: *電子顕微鏡* **34**, 58 (1999).
- 22) P.E. Batson: *J. Electron Microsc.* **49**, 267 (2000).
- 23) 田中 功, 溝口照康, 吉矢真人, 岩田貴普, 小笠原一禎, 足立裕彦: *電子顕微鏡* **35**, 221 (2000).
- 24) O. Yanagisawa, T. Fujikawa and S. Naoe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 230 (1998).