

動力的電子回折を利用した TEM-EDXS・EELS 法 によるリチウムイオン二次電池正極活物質 の原子配列・局所電子状態の定量解析

株式会社住化分析センター

山本 悠

目次

第 1 章	序論	4
1.1	電子チャネルリング現象を利用した原子位置選択的な分析電子顕微鏡法	4
1.2	リチウムイオン二次電池正極活物質	5
1.3	リチウムイオン二次電池正極活物質の原子配列・電子状態解析	6
1.4	本論文の構成	7
第 2 章	動力学的電子回折効果を利用したサイト選択的 EDXS・EELS の原理	9
2.1	電子チャネルリング現象の概要	9
2.2	ALCHEMI 法から HARECXS 法へ	12
2.3	HARECXS 法	13
2.4	HARECES 法	15
2.5	動力学的回折理論を基にした特性 X 線・ELNES 強度を与える非弾性散乱断面積	16
2.5.1	内殻電子励起に関わる非弾性散乱断面積	16
2.5.2	特性 X 線放射に関わる非弾性散乱断面積	18
第 3 章	HARECXS・HARECES 同時測定による $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正極材の陽イオンミキシング・サイト別電子状態の定量解析	21
3.1	背景	21
3.2	実験手順	22
3.2.1	試料合成と結晶性評価、組成解析、TEM 用薄片試料の作製	22
3.2.2	HARECXS・HARECES 測定	22
3.2.3	HARECXS 解析結果を利用した HARECES 解析	23
3.3	結果と考察	24
3.3.1	結晶性評価、組成解析	24
3.3.2	HARECXS による陽イオンサイト占有率の定量評価	26
3.3.3	ELNES 解析による Mn の価電子状態解析	28
3.3.4	HARECXS・HARECES 同時測定による Mn の局所価電子状態解析	30
3.3.5	ELNES 解析による Ni の価電子状態解析	32
3.3.6	局所電荷中性条件	33
3.4	まとめ	33
第 4 章	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正極材の HARECXS 解析による不規則相割合の定量評価	34
4.1	背景	34
4.2	実験手順	35
4.2.1	X 線回折による結晶構造評価	35
4.2.2	充放電サイクル試験条件	36
4.2.3	TEM 用薄片試料の作製、HARECXS 測定	36
4.2.4	理論計算	37
4.3	結果と考察	37
4.3.1	電子回折による劣化相厚さの見積もり、劣化構造モデルの絞り込み	37
4.3.2	HARECXS による NCA 劣化構造の定性評価	41

4.3.3 HARECXS による NCA 劣化構造の定量解析	43
4.4 まとめ	46
第 5 章 HARECXS・HARECES 融合データの多変量スペクトル分解	
によるサイト選択的電子状態解析	47
5.1 はじめに	47
5.2 統計的データ処理によるスペクトル分解	47
5.2.1 多変量スペクトル分解の概要	47
5.2.2 多変量スペクトル分解の問題点	48
5.2.3 データ融合を用いた多変量スペクトル分解	50
5.3 融合データの因子分解結果	51
5.3.1 HARECXS・HARECES (Mn- $L_{2,3}$ ELNES) 融合データの因子分解	51
5.3.2 HARECXS・HARECES 融合データの因子分解結果を用いた Ni- $L_{2,3}$ ELNES 分解	53
5.4 まとめ	54
第 6 章 結論	55
6.1 総括	55
6.2 今後の展望と課題	55
謝辞	57
助成金・共同研究	59
補遺 A 多波動力学的電子回折理論とその多相構造への拡張	60
A.1 分散方程式の行列表示	60
A.2 単相中動力学的回折波の行列表示	61
A.3 多相構造中動力学的回折波の行列表示	62
補遺 B 吸収の現象論的取り扱い	65
補遺 C 非弾性散乱断面積についての補足事項	67
C.1 導出過程	67
C.2 電子チャンネリング効果の散乱角度・試料厚さ依存性	68
補遺 D 第 4 章の補足事項	73
D.1 主成分分析による HARECXS カーブの主成分数の見積もり	73
D.2 電子回折強度計算による HARECXS 解析結果の妥当性確認	75
参考文献	76

第 1 章 序論

1.1 電子チャネリング現象を利用した原子位置選択的な分析電子顕微鏡法

透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) に装填した結晶性試料に対して強い回折が起こる結晶方位から高加速で電子を照射すると、結晶中で周期的に配列した原子の原子核・核外電子との強いクーロン相互作用によって、入射電子は波数ベクトルのわずかに異なる複数の電子波 (Bloch 波) に分岐する。これらの Bloch 波は進行方向にほぼ垂直な方向にはそれぞれ異なる対称性を持った定在波となっており、分散面上のエネルギーに応じて、異なるポテンシャルを持つ原子カラム／原子面でそれぞれ大きな振幅を持っている。各 Bloch 波の励起割合は Bragg 条件からのずれの大きさ (励起誤差) に依存するため、電子線入射方位を Bragg 条件から変化させることで、結晶中の特定の原子カラム／原子面に電子を集中させることができる。この現象は電子チャネリング効果と呼ばれている。

電子チャネリング現象を利用した原子位置選択的な分析電子顕微鏡法は ALCHEMI (Atom Location by CHanneling Enhanced Microanalysis) 法[1-3]として知られており、エネルギー分散型 X 線分光 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDXS) と組み合わせた不純物／添加物の占有サイト解析[4-7]や、電子エネルギー損失分光 (Electron Energy-Loss Spectroscopy, EELS) に応用した局所電子状態解析[8-10]などに用いられてきた。近年では電子顕微鏡のコンピューター制御化により、電子線入射方位を精密かつ自動でコントロールできるようになっている。また、入射電子の非弾性散乱や特性 X 線放出に関わる内殻電子励起過程を含んだ動力的電子回折理論の発展により、回折条件に依存した特性 X 線強度や内殻吸収端強度を精度よく計算することが可能になってきている。そうした背景を踏まえ、より信頼性の高い ALCHEMI 法として発展したのが、本研究で扱う高角度分解能電子チャネリング X 線分光法 (High Angular Resolution Electron Channeling X-ray Spectroscopy, HARECX) [2,3,11]、および高角度分解能電子チャネリングエネルギー損失分光法 (High Angular Resolution Electron Channeling Energy-loss Spectroscopy, HARECES) [12-15]である。

HARECX は電子線入射方位を連続的に変化させたときの特性 X 線の強度変化プロファイル (ロッキングカーブ) 形状から、着目元素の占有サイトや原子配列を解析する手法である。この手法はこれまで核融合炉壁用材である MgAl_2O_4 [16,17]や熱電材料[18,19]などに適用され、その有用性が示されてきた。他方、HARECES では電子線入射方位を連続的に

変化させたときの EEL スペクトルの形状変化に着目する。スペクトル中でも特に内殻吸収端近傍構造 (Electron Energy-Loss Near-Edge Structure, ELNES) と呼ばれる信号は結晶構成元素の伝導帯の状態密度を主に反映しているため、原子サイト別に ELNES を取得することで、結晶構造中の局所領域の化学結合状態・電子構造解析を実現できる。この手法はこれまで主に我々の研究グループによって積極的に活用され、フェライト[12,13,20,21]や固体レーザー発振用媒質であるイットリウム・アルミニウム・ガーネット (YAG) [22]の局所的な電子構造解析を実現してきた。そうして実績を重ねてきた HARECXS・HARECES の次なる適用対象として、本研究では現在もっとも成長著しい産業分野のひとつであるリチウムイオン二次電池の正極材料に注目した。

1.2 リチウムイオン二次電池正極活物質

繰り返し充放電が可能な蓄電池 (二次電池) は主にノートパソコンや各種携帯端末、電気自動車載用などとして広く普及している。また近年では「電力を蓄える」という、より本来的な性質にも注目が集まり、家庭用／産業用分散型電源や再生可能エネルギーの出力変動調整用途としての期待も高まっていることから、民間企業による研究開発だけでなく、産学官が連携した精力的な取り組みが継続的に進められている分野である。

数ある蓄電池の中でも高いエネルギー密度で注目を集めているのがリチウムイオン二次電池 (Lithium-Ion secondary Battery, LIB) である。LIB では充電／放電の際に電子とり

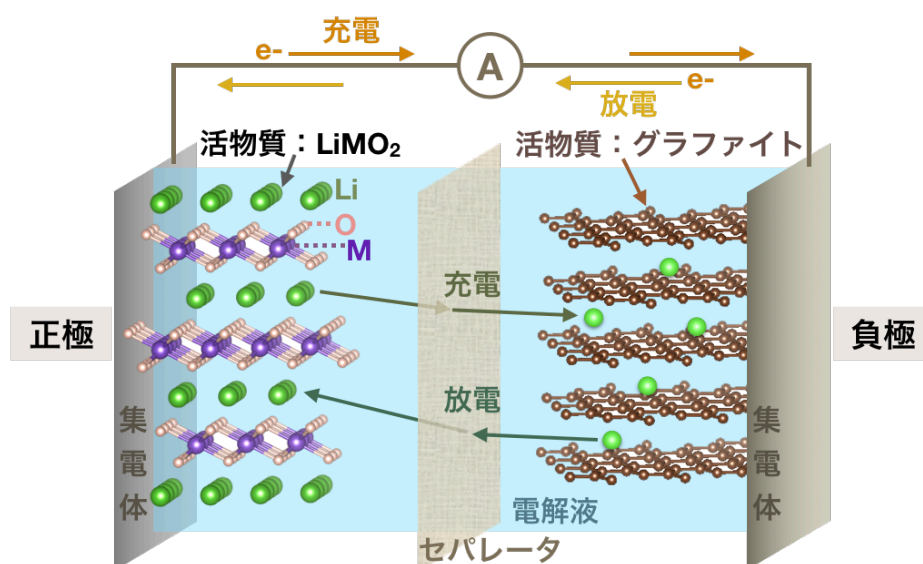


図1-1. リチウムイオン二次電池の模式図. 正極活物質として層状岩塩構造 LiMO_2 (M=遷移金属元素)、負極活物質としてグラファイト、電解質として液系電解質(LiPF_6 など)を用いた場合. 充電時には外部電圧を印加し、電子は外部回路を、リチウムイオンは電解液・セパレータをそれぞれ介して正極活物質から負極活物質へと移動する. 放電時にはその逆の反応が起こる.

チウムイオンが同時に正負極間を移動するが（図 1-1）、これらを貯蔵・放出するのが正極／負極活物質の役割である。特に正極活物質にはリチウム（Li）を含んだ遷移金属酸化物が用いられることが多く、その結晶構造や組成、電子状態などが電池容量や作動電位、充放電サイクル特性などといった電池の重要な諸特性を決定することになる。

リチウム遷移金属酸化物の結晶構造の特徴の一つが、リチウムと遷移金属元素の規則的な配列である。本研究で取り扱う二種類の正極材料の結晶構造を図 1-2 に示す。(a)層状岩塩型構造は組成式 LiMO_2 （M は遷移金属元素）で表され、(003)面間隔の Li 層と M 層が O 層を挟んで交互に積層した構造をとる。この規則配列が Li イオンのスムーズな脱離・挿入を実現している。一方、(b)スピネル構造 LiM_2O_4 では O が *fcc* 構造をとり、Li イオンが収まる 4 面体（tetrahedral）サイトと M イオンが収まる 8 面体（octahedral）サイトが {400}面間隔で交互に積層している。この規則配列により、Li サイトと空孔を結んだ三次元的なネットワーク（図 1-2 (c)）が形成され、Li イオン拡散経路が確保されることになる[23]。しかし、こうした陽イオンの規則配列は合成条件・組成・充放電状態など様々な要因で乱され、不規則化する。この陽イオンミキシングが起こると、充放電反応に寄与するリチウムイオン量の減少やリチウムイオンの拡散性の低下などを引き起こし、結果として電池容量の低下やサイクル特性の劣化を招く。また、占有サイトの変更に伴って遷移金属元素の価数が増える場合、酸化還元反応に関わる 3d 軌道電子が変わるため、電池の充放電特性に大きな影響を及ぼす。そのため、正極活物質中遷移金属元素の占有サイトやサイト別価数を簡便に、かつ精度よく測定する方法が以前から望まれていた。

1.3 リチウムイオン二次電池正極活物質の原子配列・電子状態解析

陽イオンミキシング度の測定方法としては X 線回折（X-Ray Diffraction, XRD）や中性

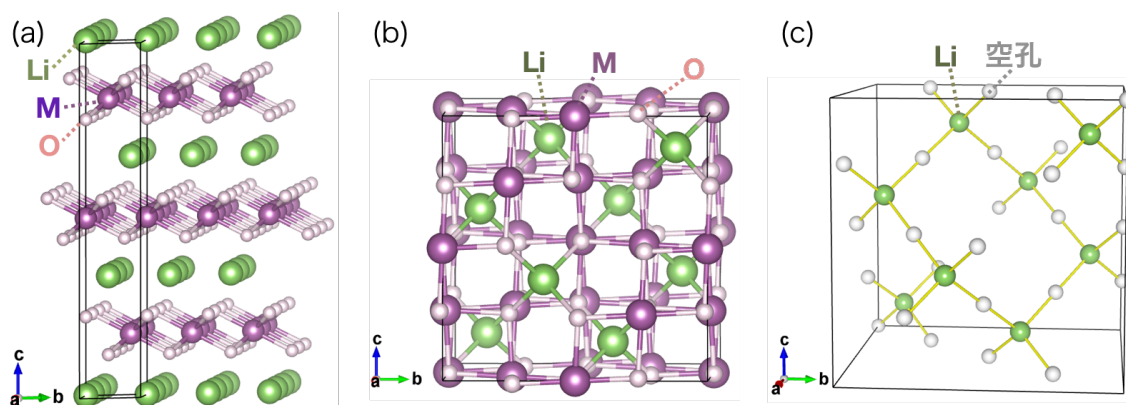


図1-2. (a)層状岩塩構造 LiMO_2 （M=遷移金属元素）の単位胞をb軸方向に3つ並べたもの、(b)スピネル構造 LiM_2O_4 の単位胞、(c)スピネル構造のLiイオン拡散経路。

子回折に Rietveld 解析を組み合わせた方法が挙げられる。しかし XRD の回折ピーク強度は原子内電子分布で与えられる原子散乱因子に依存するため、LIB 正極材に共添加されることの多い遷移金属元素を明確に区別したミキシング解析には適していない。他方、原子核との相互作用を反映した中性子回折であれば遷移金属元素間の区別は比較的容易となるが、測定は中性子源として大規模な原子炉を保有する施設に限られているため、活用しやすい手法とは言い難いのが実情である。その点、HARECXS であれば共添加された遷移金属元素の区別は容易であり、ごく一般的な TEM システムで十分な精度の実験を行えるメリットがある。また、サイト選択的に電子状態を解析できる HARECES を併用すれば、ミキシングを起こした陽イオンの占有サイト別の価数評価も可能となる。

本研究ではまず、これら HARECXS・HARECES をスピネル型正極活物質である $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ に適用し、遷移金属元素のミキシング度とサイト別価数解析を行った。HARECES ではスピネル構造の 4 面体サイト・8 面体サイトをそれぞれ占有する遷移金属元素の ELNES 成分が回折条件に応じた重みで足し合わされた混合 ELNES スペクトルが得られるが、本研究では HARECXS 解析によって取得した原子配列情報と各回折条件での ELNES 強度の理論計算を掛け合わせて重みを導出することで、サイト別 ELNES の抽出に成功した。これにより、4 面体サイト・8 面体サイトをそれぞれ占有する遷移金属元素の価数を定量的に評価することができた。

次に、層状岩塩型 LIB 正極活物質である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の劣化状態解析を試みた。層状岩塩構造では繰り返し充放電によって活物質の一部の領域で規則層状構造が不規則化し、ミキシング相や電池的に不活性な岩塩構造相が形成され则认为られている[24-26]。これら劣化相（ミキシング相・岩塩相）の割合を HARECXS 解析するため、本研究では多相構造中を進行する入射電子の電子密度分布を計算した上で X 線放射に関わる内殻イオン化断面積を計算するためのプログラムコードを新規に構築した。これにより、従来 HARECXS 法を適用してきた単相材料ではない、多相構造をとる層状岩塩構造材の劣化解析を実現した。

1.4 本論文の構成

第 2 章では電子チャンネリング現象を引き起こす動力的電子回折理論についての説明と、チャンネリング現象を利用した解析手法である HARECXS・HARECES の概要を示す。その後、動力的回折理論を基にした特性 X 線放出・非弾性散乱に関わる内殻イオン化断面積を導出し、HARECXS・HARECES データ解析に必要な理論計算の内容を確認する。

第 3 章ではスピネル型正極活物質の陽イオンミキシング・局所電子状態解析の実例を示

す。遷移金属元素のミキシング度定量評価については HARECXS 法を用い、価数評価については通常の EELS と HARECES・HARECXS 同時測定法を用いた。

第 4 章では多相構造をとる層状岩塩型正極活物質の劣化相割合を HARECXS 法を用いて定量解析した事例について説明する。

第 5 章では HARECES データをスペクトル分解する方法として HARECXS データを融合させた多変量スペクトル分解 (Multivariate Curve Resolution, MCR) 法を用いた試みについて紹介する。

第 6 章で全体の総括と今後の展望・課題について触れ、本論文を終える。

第 2 章 動力的電子回折効果を利用したサイト選択的 EDXS・EELS の原理

ALCHEMI 法や HARECXs 法・HARECES 法は結晶に入射した電子が繰り返し回折を受ける動力的電子回折効果に起因する電子チャネルリング現象を利用した分析電子顕微鏡法である。本章ではまず、この電子チャネルリング現象がどのように現れるかについて、動力的回折の最も簡単なケースを想定して説明する（実際の実験条件に近いケースについては補遺 A、吸収の効果の取り扱いについては補遺 B をそれぞれ参照）。次に、ALCHEMI 法と比較した HARECXs 法の長所を概観したのち、HARECXs・HARECES の概要について触れる。最後に、動力的回折理論を基にした特性 X 線・非弾性散乱に関わる内殻イオン化断面積の導出について述べる。

2.1 電子チャネルリング現象の概要

固体材料中を進む高速電子の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ は、時間に依存しないシュレディンガー方程式で表される：

$$\left[\nabla^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (E_0 - V(\mathbf{r})) \right] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.1)$$

ここで $\nabla^2 = \partial^2 / \partial \mathbf{r}^2$ 、 m は高速電子の相対論補正された質量、 $\hbar = h/2\pi$ で h はプランク定数、 E_0 は入射電子のエネルギーをそれぞれ表す。 $V(\mathbf{r})$ は結晶中の周期的なポテンシャル

$$V(\mathbf{r}) = - \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} \quad (2.2)$$

であり、 $\mathbf{g} = (hkl)$ は逆格子ベクトル、 $V_{\mathbf{g}}$ は周期 \mathbf{g}^{-1} を持つクーロンポテンシャルのフーリエ係数をそれぞれ表す。Bloch の定理より、周期ポテンシャル中の波動関数は周期関数 $b(\mathbf{r})$ で表せて

$$b(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g})\mathbf{r}} \quad (2.3)$$

の形を持つ。これは波数 \mathbf{k} 、振幅 $C_{\mathbf{g}}$ を持つ Bloch 波と呼ばれる。(2.1) 式にて $\psi(\mathbf{r}) = b(\mathbf{r})$ とし、(2.2) 式も代入して整理すると、波数 \mathbf{k} とエネルギー E_0 の関係を記述した分散方程式 [27(p65)]

$$\sum_{\mathbf{g}} [\{K^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2\} C_{\mathbf{g}} + \sum_{\mathbf{h} \neq \mathbf{g}} U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} C_{\mathbf{h}}] = 0 \quad (2.4)$$

が得られる。ここで

$$K^2 = \chi^2 + U_0 = \frac{2m}{\hbar^2} (E_0 + V_0) \quad (2.5)$$

$$U_{\mathbf{g}} = \frac{2m}{\hbar^2} V_{\mathbf{g}} \quad (2.6)$$

である。(2.5)式中の χ は真空中を伝わる高速電子の波動関数 $\psi_0(\mathbf{r}) = e^{i\chi\mathbf{r}}$ の波数を表しており、 K は結晶中の平均ポテンシャル V_0 によって屈折された入射電子の波数を表している。ここで、結晶中で透過波の他に一つの回折波のみが存在する二波近似条件を考えることにする。この場合、 $\mathbf{g} = \mathbf{0}, \mathbf{g}$ として、分散方程式(2.4)は次のように展開できる[28,29]：

$$\mathbf{g} = \mathbf{0} : (K^2 - |\mathbf{k}|^2)C_0 + U_{-\mathbf{g}}C_{\mathbf{g}} = 0 \quad (2.7a)$$

$$\mathbf{g} = \mathbf{g} : U_{\mathbf{g}}C_0 + \{K^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{g}|^2\}C_{\mathbf{g}} = 0 \quad (2.7b)$$

このとき、入射電子のエネルギーが結晶ポテンシャルに比べて十分に大きい ($E_0 \gg V_0$) とする高エネルギー近似を踏まえると、連立方程式(2.7)の解として二つの波数が得られる。これらを絶対値の大きい方から $\mathbf{k}^{(1)}, \mathbf{k}^{(2)}$ ($|\mathbf{k}^{(1)}| > |\mathbf{k}^{(2)}|$)とし、さらにこれらの波数で表される Bloch 波も枝 j で区別して $b^{(j)}(\mathbf{r})$ と表記すると、波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ は $b^{(j)}(\mathbf{r})$ の重ね合わせで表せて

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \sum_{j=1}^2 \alpha^{(j)} b^{(j)}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{j=1}^2 \alpha^{(j)} \sum_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}}^{(j)} e^{i(\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g})\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.8)$$

となる。 $\alpha^{(j)}$ は Bloch 波 $b^{(j)}$ の励起振幅と呼ばれ、高速電子が結晶に入射する結晶表面 ($z = 0$) の境界条件

$$\psi_0(\mathbf{r}_t, 0) = \psi(\mathbf{r}_t, 0) \quad (2.9a)$$

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial z}(\mathbf{r}_t, 0) = \frac{\partial \psi}{\partial z}(\mathbf{r}_t, 0) \quad (2.9b)$$

から導ける。ここで位置ベクトル \mathbf{r} は結晶表面に対する水平 (tangential) 成分 \mathbf{r}_t と垂直成分 z に分けて表示してある。上記の高エネルギー近似を用いると、(2.9b)式は(2.9a)と等しくなり、(2.9a)式から $\alpha^{(j)} = C_0^{(j)*}$ (*は複素共役) が得られる (ここで示した励起振幅は非弾性散乱による吸収ポテンシャル (虚ポテンシャル) を考慮しない場合、もしくは補遺 B に示した摂動論によって取り扱った場合の形式である)。任意の \mathbf{r}_t で(2.9)式が成立するためには $\chi_t = \mathbf{K}_t = \mathbf{k}_t^{(j)}$ が要求されることを踏まえると、 $\mathbf{k}^{(j)}$ は次のように表せる：

$$\mathbf{k}^{(j)} = \mathbf{K} + \lambda^{(j)}\mathbf{n} \quad (j = 1, 2) \quad (2.10)$$

\mathbf{n} は結晶表面と垂直な方向 (z 方向) に沿った単位ベクトルである。Bloch 波の振幅 $C_0^{(j)}, C_{\mathbf{g}}^{(j)}$ については、これらが規格直交系をなすように定義されていれば (つまり $\sum_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}}^{(j)} C_{\mathbf{g}}^{(l)*} = \delta_{jl}$ かつ $\sum_j C_{\mathbf{g}}^{(j)} C_{\mathbf{h}}^{(j)*} = \delta_{gh}$ であれば)、(2.7a)式を利用して $C_{\mathbf{g}}^{(j)} / C_0^{(j)}$ ($j = 1, 2$)から解析的に解くことができる[29]。その結果、Bloch 波は次のように表せる：

$$b^{(1)}(\mathbf{r}) = \sin \frac{\beta}{2} e^{i\mathbf{k}^{(1)}\mathbf{r}} + \cos \frac{\beta}{2} e^{i(\mathbf{k}^{(1)} + \mathbf{g})\mathbf{r}} \quad (2.11a)$$

$$b^{(2)}(\mathbf{r}) = \cos \frac{\beta}{2} e^{i\mathbf{k}^{(2)}\mathbf{r}} - \sin \frac{\beta}{2} e^{i(\mathbf{k}^{(2)} + \mathbf{g})\mathbf{r}} \quad (2.11b)$$

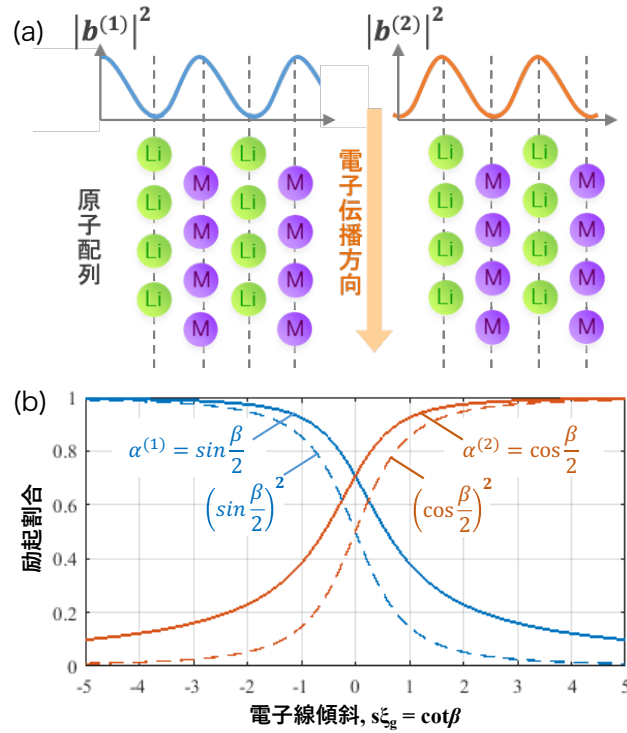


図2-1. 二波動力学的回折条件で分岐した二つのBloch波の(a)超格子構造における強度分布、(b)励起振幅 $\alpha^{(1)}, \alpha^{(2)}$ の電子線入射方位依存性。

これらの Bloch 波は \mathbf{r}_t 方向には定在波となっており、周期は $\mathbf{g} = (hkl)$ の Bragg 格子面間隔に等しく、位相は互いに $\pi/2$ だけずれている。超格子構造をもつスピネルや層状岩塩構造では、大きい波数を持つ $b^{(1)}(\mathbf{r}_t, z)$ が原子密度の大きい原子面（図 2-1 (a)では M 面）に、小さい波数を持つ $b^{(2)}(\mathbf{r}_t, z)$ が原子密度の小さい原子面（同、Li 面）に、それぞれ存在確率の最大値（振幅の腹の位置）が局在した状態で結晶中を伝播していく。(2.11)式中の β は回折条件によって変化する値で

$$\cot\beta = g \cdot \tan(\Delta\theta) \cdot \xi_g = s\xi_g \quad (2.12)$$

の関係がある。(2.12)式中の各パラメータは、回折条件と波数 $\mathbf{k}^{(1)}, \mathbf{k}^{(2)}$ の関係を図示した分散面（結晶中を伝播する電子の等エネルギー球面、図 2-2）を使って説明できる。図から $\Delta\theta$ は Bragg 角 θ_B からの電子線入射角度 θ のずれ、 $\xi_g = K\cos\theta_B/U_g$ は消衰距離、 $s = g \cdot \tan(\Delta\theta)$ は励起誤差をそれぞれ表すことが分かる。(a)は散乱ベクトル \mathbf{q} が逆格子ベクトル \mathbf{g} と等しい Just Bragg の場合で、Brillouin zone 境界近傍で分散面が上下に分裂し、波数が二つに分かれる様子が伺える。(b)はそこから電子線入射角度を少しでも大きくしたときの様子である。電子線傾斜に伴って生じる \mathbf{q} と \mathbf{g} のずれ量を表すベクトルが励起誤差 s である。 s の向きは光軸（z 軸）方向に水平で、符号は $\theta < \theta_B$ のときは負、 $\theta > \theta_B$ のときは正、と定義されている。

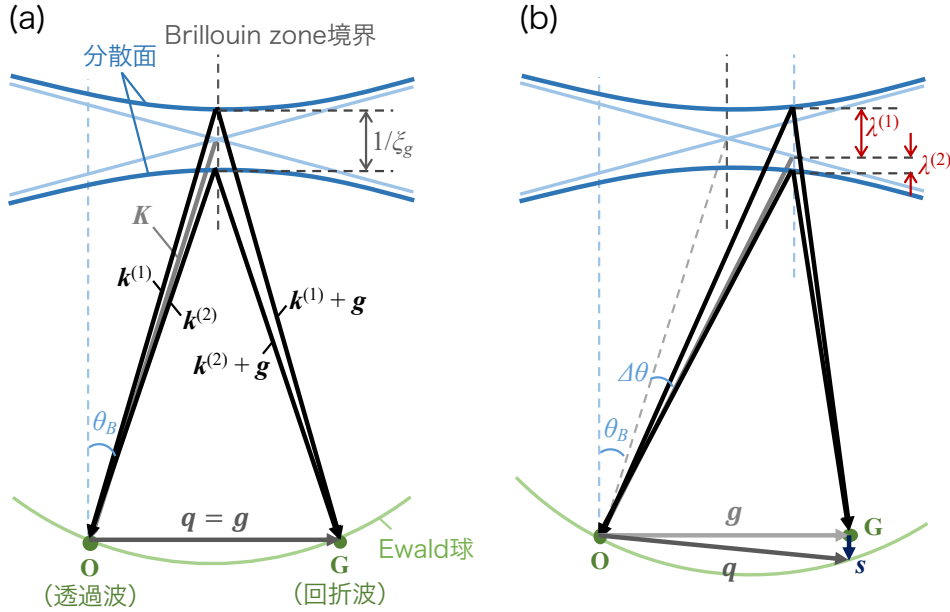


図2-2. 二波力学的回折条件での分散面（Brillouin zone境界近傍で上下に分岐し、波動ベクトルが $\mathbf{k}^{(1)}$ 、 $\mathbf{k}^{(2)}$ に分かれている）。(a) Bragg条件が正確に満たされた場合（電子線入射角度 $\theta = \theta_B$ ）、散乱ベクトル \mathbf{q} は逆格子ベクトル \mathbf{g} と一致。(b) $\theta > \theta_B$ の場合、Ewald球が透過波Oを支点に時計回りに回転し、励起誤差 $|\mathbf{s}| > 0$ となる。

ここで境界条件(2.9)式から得られた $\alpha^{(j)} = c_0^{(j)*}$ の関係を踏まえると、(2.8)式は

$$\psi(\mathbf{r}) = \sin \frac{\beta}{2} b^{(1)}(\mathbf{r}) + \cos \frac{\beta}{2} b^{(2)}(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

と表せる。励起振幅 $\sin \frac{\beta}{2}, \cos \frac{\beta}{2}$ の電子線入射方位依存性を図 2-1(b)に示した。Bragg 回折条件 ($s\xi_g = 0$) を境に、 $s\xi_g < 0$ のときは $\alpha^{(1)}$ が、 $s\xi_g > 0$ のときは $\alpha^{(2)}$ がそれぞれ大きくなるが見てとれる。前者では入射電子が回折を起こすのに十分な運動エネルギーを持たないために、ポテンシャルの深い原子面を通過する Bloch 波の振幅が大きくなっている。逆に後者では運動エネルギーが過剰となり、浅い原子面上の Bloch 波の振幅が大きくなる。

このように一つの反射波（もしくは系統反射列）に着目して特定の原子面を選択的に励起する手法は特に面チャネルリングと呼ばれている。他方、低次晶帯軸の周りで回折条件を振り、原子カラムを選択的に励起させる軸チャネルリング法も存在する。軸チャネルリングは面チャネルリング条件を満たすのが難しいような複雑な結晶構造に対しても有効である他、格子間原子にも敏感であるという特徴を持つ[30]。異なる結晶サイトを含む原子面が交互に積層した構造を持つスピネル・層状岩塩構造に対しては面チャネルリングで対応可能なため、本論では特に断りがなければ、電子チャネルリング現象としては面チャネルリングを扱うこととする。

2.2 ALCHEMI 法から HARECXs 法へ

電子チャネルリング現象を EDXS と組み合わせた ALCHEMI 法では、チャネルリング条件 ($s\xi_g < 0$ or $s\xi_g > 0$) と非チャネルリング条件 (二波励起条件から遠ざけ、強い回折が起こらない結晶方位から電子線を入射させた条件) それぞれでホスト元素と添加 (不純物) 元素の特性 X 線を計測し、それらの強度比から各元素の原子配列解析を行う[7,11]。しかし、添加 (不純物) 元素がごく微量な場合、X 線強度の信号/雑音比 (S/N 比) が小さくなるため、定量精度が低いという問題があった。また、ホスト元素のミキシング度が未知の場合は添加 (不純物) 元素の占有サイトを一意的に決定できないといった適用可能材の制約もあった。一方の HARECXs では、チャネルリング条件を連続的に変化させたときの X 線強度「変化」を解析するため、定量結果の統計的な信頼性が向上している。また、着目元素の情報信号のみから占有サイト解析が可能のため、ALCHEMI と比べてより広範な材料への適用が可能となっている。

2.3 HARECXs 法

HARECXs 測定の実例として、正極材料 LiM_2O_4 と同じスピネル構造 (図 1-2(b)) を持つ MgAl_2O_4 への適用例を紹介する。 MgAl_2O_4 では基本的には Mg が 4 面体サイトを、Al が 8

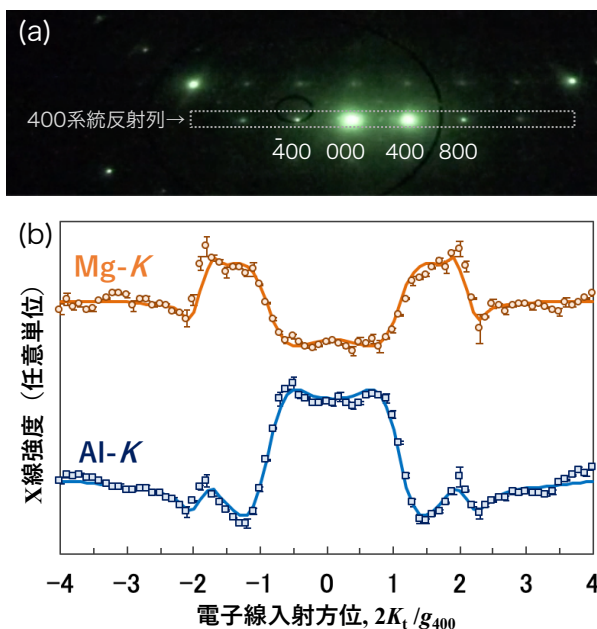


図2-3. (a) MgAl_2O_4 の400系統反射列を強く励起させたときの電子回折図形 (図では400 Bragg条件が満たされている)、(b)400系統反射列に沿って電子線を傾斜させたときのMg-, Al-K線のロッキングカーブ. 誤差棒付きの点が実測データ、実線が理論計算によるフィッティング結果.

面体サイトをそれぞれ占有しているが、一部が置換（ミキシング）した原子配列をもつので、そのミキシング度を本手法で求めることを考える。スピネル構造材料の HARECXS 測定手順としては、まず<100>晶帯軸に近い結晶方位から電子線を入射させ、400 系統反射列を励起させるように晶帯軸から試料（ステージ）を傾斜させる（このときの電子回折図形を図 2-3(a)に示した）。この状態で 400 系統反射列に沿って電子線入射角度を（Beam tilt で）傾けていくと、4 面体サイト原子面と 8 面体サイト原子面が電子チャネルリング効果によって交互に励起されるので、各入射角度で Mg, Al の特性 X 線を検出し、その強度をプロットしていくと、それぞれの占有サイトを反映した X 線強度変化（ロッキングカーブ）が得られる。図 2-3(b)に誤差棒付きの点で示したのが Mg-, Al-K 線のロッキングカーブである。横軸の電子線入射方位の単位は $2|K_t|/|g_{400}| = 2K_t/g_{400}$ で、 $K_t = |K|\sin\theta$ （ K は入射電子の結晶中での波数、 θ は試料表面垂直方向からの傾斜角）、 g_{hkl} は逆空間において透過波 $\mathbf{0}$ から (hkl) 面の逆格子点 \mathbf{G}_{hkl} までの距離をそれぞれ表し、 $2K_t/g_{hkl} = 1$ は正確な hkl Bragg 条件に相当する。これら Mg と Al のロッキングカーブを比較すると、 $-1 \leq 2K_t/g_{400} \leq 1$ の範囲で Al-K 線強度が大きく、Mg-K 線強度が小さくなる一方、その外側の範囲 $\pm 1 \leq \pm 2K_t/g_{400} \leq \pm 2$ （複号同順）ではその傾向が逆転していることが分かる。 $2K_t/g_{400} = \pm 1$ を境に互いの強度が逆転するこの振る舞いは前節の図 2-1 (b)と同じ状況であり、Mg が 4 面体サイト、Al が 8 面体サイトをそれぞれメインに占有していることが定性的に理解できる。

定量的な原子配列解析では、回折条件 i での X 線強度 x_i が次式で表せることを利用する：

$$x_i = \sum_{site} N_{site} \sigma_{i,site} + r_i \quad (site = tet, oct \text{ サイト}) \quad (2.14)$$

N_{site} は着目元素のサイト占有率、 $\sigma_{i,site}$ は 4 面体/8 面体サイトを占有する元素の回折条件 i での X 線放射確率をそれぞれ表す。 r_i は残差で、 $\sum_{site} N_{site} \sigma_{i,site}$ でモデル化できないノイズ成分はここに含まれる。また、 $x_i, \sigma_{i,site}$ を全回折条件で並べたものを $\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}_{site}$ ベクトルで表すこととする。 $\boldsymbol{\sigma}_{site}$ の理論計算には特性 X 線放射に関わる内殻イオン化断面積を計算するプログラムコード：Ionization Cross Section Calculator (ICSC) [31]を利用できるので、これで求めた $\boldsymbol{\sigma}_{tet}, \boldsymbol{\sigma}_{oct}$ をそれぞれの積分強度で規格化し、これらで \mathbf{x} （これも積分強度で規格化しておく）をフィッティングすれば、フィッティングパラメーターとして $N_{tet}, N_{oct} (= 1 - N_{tet})$ が導出されることになる。MgAl₂O₄ の場合、Mg と Al のミキシング度が等しいので、Mg-, Al-K 線のロッキングカーブをそれぞれ(2.14)式に従ってフィッティングし、両フィッティングの残差の和が最少となったときを Best-fit とした（このときの fit カーブは図 2-3(b)に実線で示した）。その結果、4 面体サイトを占有する Al の割合は総 Al 量の 7.2%（6 視野での測定の平均値。標準偏差は $\pm 1.6\%$ ）となり、文献値（固体 NMR による測定結果）7.5%[32]と標準偏差の範囲内でよく一致した。

このように電子チャンネリング EDXS 測定に理論計算を併用することで高精度な原子配列解析を実現したのが HARECXS 法である。一方、HARECXS の原理を EELS に適用したのが次節で紹介する HARECES 法である。

2.4 HARECES 法

HARECES 法の実験条件は HARECXS 法での設定手順とほとんど同じだが、検出対象が動力学的電子回折を経て試料を抜けてきた非弾性散乱電子であることから、EELS 検出器の（集光絞り）位置によって信号強度が変化する点が異なっている。HARECES 法では EELS 集光絞りをわざと光軸（透過波）から遠ざけた実験配置をとる（図 2-4）[8,20]が、これは古典的な描像（図 2-5）を用いると、原子の近くをチャンネリングして高角に非弾性散乱された電子を検出するための措置と理解できる。次節で改めて示される量子力学的表式によると、絞り位置を光軸から遠ざけるにつれて ELNES のサイト選択性は向上するが、その一方で S/N 比が急激に低下する。これは ELNES の微細構造を用いた議論をする上で大きな欠点であったが、近年ではスペクトル積算精度やノイズ除去技術の向上によって S/N 比の十分大きな ELNES を取得できるようになってきており[33-35]、HARECES の実用性も格段に向上してきている。

HARECXS ロッキングカーブが電子線入射方位の次元を持つ一次元データ構造であるのに対し、HARECES データは電子線入射方位・損失エネルギー値で張られる二次元構造を持つ（図 3-6(a)）。ここで図 1-2(b)に示したスピネル構造について、着目している陽イオンが 4 面体サイト・8 面体サイト両方を占有している場合を考えることとする。このとき、回折条件 i で取得した ELNES スペクトルを表す $x_i(E)$ （ E は損失エネルギー値）は、二つの

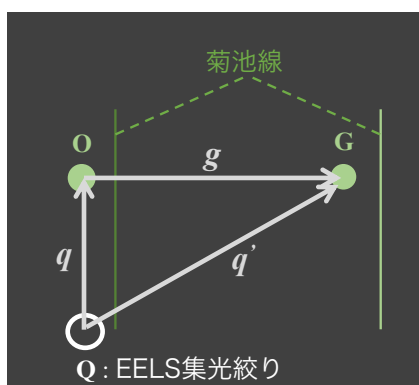


図2-4. HARECESの実験配置（後焦点面上）。EELS検出器の集光絞り位置Qは、回折条件を保ちつつ高角散乱されたチャンネリング電子を検出するため、菊池線に沿って透過波から遠ざけた位置に設定。

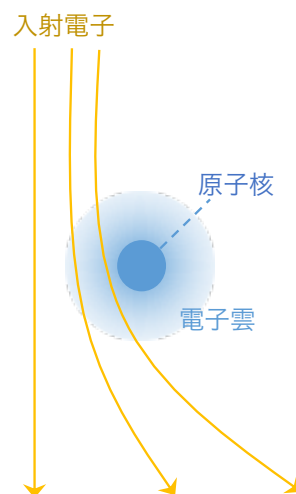


図2-5. 非弾性散乱の古典的描像。

サイトの純 ELNES スペクトル成分を $s_{tet}(E), s_{oct}(E)$ として、次式で表せる：

$$x_i(E) = \sum_{site} N_{site} \sigma_{i,site} s_{site}(E) + r_i(E) \quad (site = tet, oct \text{ サイト}) \quad (2.15)$$

ここで $\sigma_{i,site}$ は4面体／8面体サイト占有元素の回折条件 i でのELNES強度で、 N_{site} は(2.14)式同様、着目元素のサイト占有率をそれぞれ表す。 $r_i(E)$ は残差ベクトルを表し、右辺第1項でモデル化できないスペクトル強度はここに捨てられる（ただし真の $N_{site}, \sigma_{i,site}, s_{site}(E)$ の組合せが見つかった場合には統計ノイズのみを含む項となる）。(2.15)式を利用してサイト別 ELNES $s_{tet}(E), s_{oct}(E)$ を導くためには、積分強度で規格化した $x_i(E)$ に対して $N_{site} \sigma_{i,site}$ を次のように両サイトの和で規格化すればよい[36]：

$$w_{i,tet} = \frac{N_{tet} \sigma_{i,tet}}{N_{tet} \sigma_{i,tet} + (1 - N_{tet}) \sigma_{i,oct}} \quad (2.16)$$

ここで N_{tet} が HARECXS 解析で得られる物性値であることを利用すれば、 $\sigma_{tet}, \sigma_{oct}$ を理論計算することで、 $s_{tet}(E), s_{oct}(E)$ を導けることになる。HARECES の σ_{site} は HARECXS の内殻イオン化断面積の一般形として表せることを次節で示す。

2.5 動力的回折理論を基にした特性 X 線・ELNES 強度を与える非弾性散乱断面積

HARECXS・HARECES 測定で得られる X 線・ELNES 強度の予測には動力的電子回折効果を含めた非弾性散乱理論が求められるが、その取り扱いは両者で少し異なっている。内殻電子励起に伴って放出される特性 X 線は結晶中で回折を受けることなく材料の外へと飛び出し、かつその放射量は全立体角で等しいとみなせる。一方、非弾性散乱電子は内殻電子励起後も結晶中で多重回折を受けた後、散乱角度依存性を持ったまま薄片試料の底面から脱出し、特定の位置に置かれた EELS 集光絞りによって検出される。つまり、HARECES の方が内殻励起を伴う非弾性散乱を扱う上ではより一般的な状況であり、それを簡略化したのが HARECXS の状況といえる。そのため、本節ではまず HARECES の状況から説明を始める。

2.5.1 内殻電子励起に関わる非弾性散乱断面積

動力的電子回折条件を考える前に、結晶中で強い回折が起こらず、入射した高速電子が Bloch 波に分かれることなく、単一の平面波として結晶中を流れる状況（運動学的電子回折条件）をまず考える。ここで、試料中で非弾性散乱が一度しか起こらない状況（第一 Born 近似）を想定すると、非弾性散乱断面積 σ は内殻電子励起に関する遷移確率を用いて次のように表される[37]：

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} &\propto \sum_{i,f} |\langle f | V(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}) | i \rangle|^2 \delta(E + E_i - E_f) \\ &= \frac{(4\pi e^2)^2}{Q^4} \sum_{i,f} |\langle \psi_{out} | \langle a_f | e^{i\mathbf{Q}\boldsymbol{\tau}} | a_i \rangle | \psi_{in} \rangle|^2 \delta(E + E_i - E_f)\end{aligned}\quad (2.17)$$

この二重微分散乱断面積は運動エネルギー E を失った入射電子が EELS 集光絞りの張る立体角 Ω に散乱される確率を表している。 $|i\rangle, |f\rangle$ は非弾性散乱前後の系全体の波動関数を表し、それぞれ結晶の波動関数 $|a_i\rangle, |a_f\rangle$ と高速電子の波動関数 $|\psi_{in}\rangle, |\psi_{out}\rangle$ の直積で表される。 $V(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau})$ は位置 \mathbf{r} の入射電子と位置 $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{R}_1, \dots$ の結晶中電子・原子核とのクーロン相互作用で、 $V(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}) = e^2/|\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}| = (4\pi e^2/Q^2)e^{i\mathbf{Q}\boldsymbol{\tau}}$ である。散乱ベクトル \mathbf{Q} （とこの後すぐに出てくる \mathbf{Q}' ）は

$$\begin{aligned}\mathbf{Q} &= \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{out} = (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) - (\mathbf{k}^{(l)} + \mathbf{h}) \\ &= \mathbf{q} + (\lambda^{(j)} - \lambda^{(l)})\mathbf{n} + (\mathbf{g} - \mathbf{h})\end{aligned}\quad (2.18a)$$

$$\begin{aligned}\mathbf{Q}' &= \mathbf{k}'_{in} - \mathbf{k}'_{out} = (\mathbf{k}^{(j')} + \mathbf{g}') - (\mathbf{k}^{(l')} + \mathbf{h}') \\ &= \mathbf{q} + (\lambda^{(j')} - \lambda^{(l')})\mathbf{n} + (\mathbf{g}' - \mathbf{h}')\end{aligned}\quad (2.18b)$$

で表され、 $\mathbf{q} = \mathbf{K}_{in} - \mathbf{K}_{out}$ である。 $\mathbf{k}_{in}, \mathbf{k}_{out}$ は非弾性散乱前後での Bloch 波の波数ベクトル、 j, l は非弾性散乱前後の Bloch 波の分枝をそれぞれ表す（あとの式展開の都合上、ベクトルの向きは $out \rightarrow in$ とした）。 E_i, E_f は非弾性散乱前後での系全体のエネルギーであり、デルタ関数部分は非弾性散乱前後でのエネルギー保存則を表す。(2.17)式中の結晶材料に関する項

$$S(\mathbf{Q}, E) = \sum_{i,f} |\langle a_f | e^{-i\mathbf{Q}\boldsymbol{\tau}} | a_i \rangle|^2 \delta(E + E_i - E_f) \quad (2.19)$$

は動的散乱因子（Dynamic Form Factors, DFF）であり、非弾性散乱過程を含む結晶構造因子を表す。この式は単一平面波の散乱を表す直積項しか含まないため、運動学的回折条件にのみ対応した形式となっている。これを動力学的回折条件（異なる散乱ベクトルを持つ複数の平面波が存在する状況）に対応させるには、DFF をより一般的な形に拡張した、次の混合動的散乱因子（Mixed Dynamic Form Factors, MDFF）

$$S(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}', E) = \sum_{i,f} \langle a_i | e^{i\mathbf{Q}\boldsymbol{\tau}} | a_f \rangle \langle a_f | e^{-i\mathbf{Q}'\boldsymbol{\tau}} | a_i \rangle \delta(E + E_i - E_f) \quad (2.20)$$

[38]を用いる。 \mathbf{Q}, \mathbf{Q}' は干渉する二つの散乱波の散乱ベクトル（(2.18)式）である。非弾性散乱前の入射波の波動関数 ψ_{in} は(2.8)式の形で表せて

$$\psi_{in}(\mathbf{r}) = \sum_j C_0^{(j)*} \sum_g C_g^{(j)} e^{i(\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g})\mathbf{r}} \quad (2.21)$$

である。また、非弾性散乱後の出射波 ψ_{out} については入射波との次の関係を利用する[27(p230),39,40(136.4)式]：

$$\psi_{out}(\mathbf{r}) \equiv \psi_{out}(\mathbf{k}_g^{(j)}, \mathbf{r}) = [\psi_{in}(-\mathbf{k}_g^{(j)}, \mathbf{r})]^* \quad (2.22)$$

ここで $\mathbf{k}_g^{(j)} \equiv \mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}$ と表した。出射波の励起誤差を $\beta^{(l)}$ 、Bloch 波の振幅を $D_h^{(l)}$ とすると

$$\begin{aligned}\psi_{out}(\mathbf{r}) &= \left[\sum_j \beta^{(l)} \sum_h D_h^{(l)} e^{-i(\mathbf{k}^{(l)} + \mathbf{h})\mathbf{r}} \right]^* \\ &= \sum_l \beta^{(l)*} \sum_h D_h^{(l)*} e^{i(\mathbf{k}^{(l)*} + \mathbf{h})\mathbf{r}} \\ &= \sum_l D_0^{(l)} e^{-i\lambda^{(l)*}t} \sum_h D_h^{(l)*} e^{i(\mathbf{k}^{(l)*} + \mathbf{h})\mathbf{r}}\end{aligned}\quad (2.23)$$

と表せる。ここで $\beta^{(l)}$ に対しては結晶底面 ($z = t$) での境界条件を用いた (ただし $\mathbf{K} \sim \chi$ と近似[41,42])。 (2.17)式で DFF(2.19)式の代わりに MDFF(2.20)式を用い、 (2.18)・(2.21)・(2.23)式を代入して展開すると、最終的に次の式を得る[37,41-43] (導出については補遺 C.1 を参照)：

$$\frac{\partial^2 \sigma_{site}}{\partial \Omega \partial E} \propto \frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{u} \in site}^{unitcell} \sum_{jj' ll'} \sum_{gg' hh'} Y_{gg' hh'}^{(jj' ll')} \cdot T^{(jj' ll')}(t) \cdot e^{i(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}')\mathbf{u}} \cdot \frac{S_u(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}', E)}{Q^2 Q'^2} \quad (2.24)$$

$$Y_{gg' hh'}^{(jj' ll')} = D_0^{(l)*} D_h^{(l)} C_0^{(j)*} C_g^{(j)} C_0^{(j')} C_{g'}^{(j')*} D_0^{(l')} D_{h'}^{(l')*} \quad (2.25)$$

$$T^{(jj' ll')}(t) = e^{i\left\{\left(\gamma^{(j)} - \gamma^{(j')}\right) + \left(\gamma^{(l)} - \gamma^{(l')}\right)\right\} \frac{t}{2}} \cdot e^{-\left\{\left(\eta^{(j)} + \eta^{(j')}\right) + \left(\eta^{(l)} + \eta^{(l')}\right)\right\} \frac{t}{2}} \cdot \text{sinc}\left(\Lambda \frac{t}{2} + i\delta\eta \frac{t}{2}\right) \quad (2.26)$$

$$\Lambda = \left(\gamma^{(j)} - \gamma^{(j')*}\right) - \left(\gamma^{(l)} - \gamma^{(l')*}\right) \quad (2.27)$$

$$\delta\eta = \left(\eta^{(j)} + \eta^{(j')}\right) - \left(\eta^{(l)} + \eta^{(l')}\right) \quad (2.28)$$

$T^{(jj' ll')}(t)$ に含まれる $\gamma^{(j)}, \eta^{(j)}$ は波数 $\mathbf{k}^{(j)}$ を表す (2.10) 式中の $\lambda^{(j)}$ の実部と虚部をそれぞれ表している (補遺 B の (B.2) 式)。MDFF は \mathbf{Q} が小さければ双極子近似[44]を用いて

$$S_u(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}', E) \sim \text{const} \cdot \mathbf{Q} \mathbf{Q}' \cdot \delta(E + E_i - E_f) \quad (2.29)$$

と置ける。この近似が $Q \leq \sim 1.0|\mathbf{g}|$ であれば妥当であることが、第一原理計算で求めた MDFF との比較から確認されている[21]。電子チャネルリングによるサイト選択性は Q に比例して (つまり EELS 集光絞りを光軸から遠ざけるに従って) 大きくなる (補遺 C.2 参照) 一方、(2.24) 式からは ELNES 強度を与える非弾性散乱断面積が Q^{-4} に依存して減衰することが示されている。そのため、実験での EELS 集光絞り位置は信号強度とサイト選択性の兼ね合いで決定することになる。

(2.24) 式を実際の HARECES 実験条件に即した損失エネルギー範囲・立体角で積分すれば、(2.15) 式の $\sigma_{i,site}$ が得られることになる。

2.5.2 特性 X 線放射に関わる非弾性散乱断面積

材料中で発生する特性 X 線の総量は内殻電子励起を起こした非弾性散乱電子の総量に比例する。このことは EDXS で検出される X 線量は内殻励起に関わる全非弾性散乱断面積

に比例することを意味しているため、HARECXS は HARECES において検出器を全立体角に配置した状況とみなすことができる。この場合、非弾性散乱後の動力的電子回折効果は考慮する必要がなくなり、(2.24)式は次のように簡略化される[45]：

$$\frac{\partial^2 \sigma_{site}}{\partial \Omega \partial E} \propto \frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{u} \in site}^{unitcell} \sum_{jj'} \sum_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} Y_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{(jj')} \cdot T^{(jj')}(t) \cdot e^{i(\mathbf{Q}-\mathbf{Q}')\mathbf{u}} \cdot \frac{S_u(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}', E)}{Q^2 Q'^2} \quad (2.30)$$

$$Y_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{(jj')} = C_0^{(j)*} C_g^{(j)} C_0^{(j')} C_{\mathbf{g}'}^{(j')*} \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} T^{(jj')}(t) &= \frac{1}{t} \int_0^t \exp[i(\lambda^{(j)} - \lambda^{(j')*})z] dz \\ &= \frac{\exp[i(\lambda^{(j)} - \lambda^{(j')*})t] - 1}{i(\lambda^{(j)} - \lambda^{(j')*})t} \end{aligned} \quad (2.32)$$

ここで $\mathbf{Q} = (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) - \mathbf{k}_f$ 、 $\mathbf{Q}' = (\mathbf{k}^{(j')} + \mathbf{g}') - \mathbf{k}_f$ とおけるので、全非弾性散乱断面積は

$$\begin{aligned} \sigma_{site} &\propto \frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{u} \in site}^{unitcell} \sum_{jj'} \sum_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} Y_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{(jj')} \cdot T^{(jj')}(t) \cdot e^{i(\mathbf{k}^{(j)} - \mathbf{k}^{(j')} + \mathbf{g} - \mathbf{g}')\mathbf{u}} \\ &\quad \times \iint k_f \frac{S_u((\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) - \mathbf{k}_f, (\mathbf{k}^{(j')} + \mathbf{g}') - \mathbf{k}_f, E)}{|\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g} - \mathbf{k}_f|^2 |\mathbf{k}^{(j')} + \mathbf{g}' - \mathbf{k}_f|^2} d\Omega dk_f \end{aligned} \quad (2.33)$$

と書ける。また、 $\chi \approx \mathbf{k}^{(j)} \approx \mathbf{k}^{(j')}$ であることを利用すると、(2.33)式はさらに簡略化でき

$$\begin{aligned} \sigma_{site} &\propto \frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{u} \in site}^{unitcell} \sum_{jj'} \sum_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} Y_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{(jj')} \cdot T^{(jj')}(t) \cdot e^{i(\mathbf{g} - \mathbf{g}')\mathbf{u}} \\ &\quad \times \iint k_f \frac{S_u(\chi + \mathbf{g} - \mathbf{k}_f, \chi + \mathbf{g}' - \mathbf{k}_f, E)}{|\chi + \mathbf{g} - \mathbf{k}_f|^2 |\chi + \mathbf{g}' - \mathbf{k}_f|^2} d\Omega dk_f \\ &= \frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{u} \in site}^{unitcell} \sum_{jj'} \sum_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} Y_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{(jj')} \cdot T^{(jj')}(t) \cdot e^{i(\mathbf{g} - \mathbf{g}')\mathbf{u}} \cdot f_u(\mathbf{g}, \mathbf{g}') \\ &= \sum_{jj'} \sum_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} Y_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{(jj')} \cdot T^{(jj')}(t) \cdot W_{\mathbf{g}, \mathbf{g}'} \end{aligned} \quad (2.34)$$

ここで

$$f_u(\mathbf{g}, \mathbf{g}') = \iint k_f \frac{S_u(\chi + \mathbf{g} - \mathbf{k}_f, \chi + \mathbf{g}' - \mathbf{k}_f, E)}{|\chi + \mathbf{g} - \mathbf{k}_f|^2 |\chi + \mathbf{g}' - \mathbf{k}_f|^2} d\Omega dk_f \quad (2.35)$$

$$W_{\mathbf{g}, \mathbf{g}'} = \frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{u} \in site}^{unitcell} e^{i(\mathbf{g} - \mathbf{g}')\mathbf{u}} \cdot e^{-M_u(\mathbf{g} - \mathbf{g}')} \cdot f_u(\mathbf{g}, \mathbf{g}') \quad (2.36)$$

をそれぞれ表す。 $f_u(\mathbf{g}, \mathbf{g}')$ は座標 \mathbf{u} の元素の内殻イオン化に関する原子散乱因子、 $W_{\mathbf{g}, \mathbf{g}'}$ は内殻イオン化に関わる遷移ポテンシャルのフーリエ係数をそれぞれ表す[46,47]。また、(2.36)式中には原子の熱振動を考慮するため、Debye-Waller 因子： $M_u(\mathbf{g}) = \frac{1}{2} \langle u_u^2 \rangle |\mathbf{g}|^2$ ($\langle u_u^2 \rangle$ は原子 \mathbf{u} の熱振動の平均二乗振幅を \mathbf{g} 方向に投影したもの)を追加してある。上述の通り、HARECXS の検出器位置は全立体角に広がっているとみなせるので、 $S_u(\mathbf{g}, \mathbf{g}', E) = S_u(\mathbf{g} - \mathbf{g}', \mathbf{0}, E)$ としても Ω についての積分結果は変わらない。これは局所近似 (local approximation) と呼ばれ[46-48]、 $W_{\mathbf{g}, \mathbf{g}'}$ に対して次のように書ける：

$$W_{g,g'} \approx W_{g-g',0} \equiv W_{g-g'} = \frac{1}{N_u} \sum_u e^{i(g-g')u} e^{-M_u(g-g')} f_u(g-g',0) \quad (2.37)$$

$f_u(g-g',0)$ については具体的な数値が文献[49]によって与えられている。

第一 Born 近似が成り立つような薄い試料片を想定した HARECES と異なり、HARECXS では十分な X 線強度を得るために試料の比較的厚い領域 ($>100\text{nm}$) を測定対象とすることが多い。この場合、一度非弾性散乱 (内殻イオン化に限らず) を受けた電子による内殻イオン化への寄与も考慮する必要が出てくる。こうした非弾性散乱電子は主に熱散漫散乱 (Thermal Diffuse Scattering, TDS) によって動力的回折波から逸らされ、現象論的には吸収と呼ばれる。TDS 後の回折の影響を無視し、TDS 電子を運動学的平面波で表すと、TDS 電子の内殻イオン化断面積への寄与は次のように表せる[50]：

$$\begin{aligned} \sigma'_{site} &= \left[\int_S \left\{ |\psi(\mathbf{r}_t, z_{top})|^2 - |\psi(\mathbf{r}_t, z_{btm})|^2 \right\} d\mathbf{r}_t \right] W_0 \\ &= \sum_{j,j'} \sum_g Y_g^{(jj')} \cdot T_{TDS}^{(jj')}(t) \cdot W_0 \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$Y_g^{(jj')} = C_0^{(j)*} C_0^{(j')} C_g^{(j)} C_g^{(j')*} \quad (2.39)$$

$$T_{TDS}^{(jj')}(t) = e^{i(\lambda^{(j)} - \lambda^{(j')*})z_{top}} - e^{i(\lambda^{(j)} - \lambda^{(j')*})z_{btm}} \quad (2.40)$$

ここでは TDS による散乱波の総量が試料表面 ($z = z_{top}$) での入射電子量と試料底面 ($z = z_{btm}$) まで弾性散乱のみを受けて到達する電子量の差に等しいことを利用した (弾性散乱波の減衰を与える吸収ポテンシャルの導出は補遺 B を参照)。

以上から、回折条件 i での特性 X 線強度 $I_{i,site}$ を与える理論式は次のように表される：

$$I_{i,site} = A \cdot T \cdot D_u \cdot \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \cdot \omega_u \cdot (\sigma_{i,site} + \sigma'_{i,site}) \quad (2.41)$$

A は入射電子線量、 T は測定時間、 Ω は EDXS 検出器の実効的な立体角、 ω_u, D_u は元素 u の特性 X 線の発生効率とその検出効率をそれぞれ表す。(2.41) 式の $(\sigma_{i,site} + \sigma'_{i,site})$ が (2.14) 式の $\sigma_{i,site}$ に相当する。

発生した特性 X 線が試料によって吸収される減衰効果を考慮する場合、内殻イオン化断面積の試料厚さ依存項 $T^{(jj')}(t), T_{TDS}^{(jj')}(t)$ はそれぞれ次のように補正される：

$$T^{(jj')}(t) = \int_0^t \exp \left[i(\lambda^{(j)} - \lambda^{(j')*})z \right] \exp \left[-\frac{R}{\lambda_\beta} z \right] dz \quad (2.42)$$

$$T_{TDS}^{(jj')}(t) = \left\{ e^{i(\lambda^{(j)} - \lambda^{(j')*})z_{top}} - e^{i(\lambda^{(j)} - \lambda^{(j')*})z_{btm}} \right\} \frac{\exp \left[-\frac{R}{\lambda_\beta} z_{top} \right] - \exp \left[-\frac{R}{\lambda_\beta} z_{btm} \right]}{R/\lambda_\beta} \quad (2.43)$$

ここで $R = \cos\varphi / \sin(\varphi + \theta)$ であり、 φ は試料の検出器に対する傾斜 (もしくは試料ステージの Tilt 方向の傾斜)、 θ は検出器の取り出し角度をそれぞれ表す[31,51]。 λ_u は元素 u の X 線が試料に吸収される際の平均自由行程で、 $\lambda_u = 1/\mu_u \rho$ 、 μ_u は質量吸収係数[52]、 ρ は試料密度である。

第 3 章 HARECXS・HARECES 同時測定による

LiNi_xMn_{2-x}O₄ 正極材の陽イオンミキシング・サイト別電子状態の定量解析

3.1 背景

この章では HARECXS・HARECES 法を初めて LIB 正極材へ適用し、陽イオンミキシング度とミキシングを起こした遷移金属元素の価数を定量的に解析した例を紹介する。適用対象はスピネル型正極活物質 LiNi_xMn_{2-x}O₄ で、5V 級の高電位正極活物質として有望な材料である。その高い作動電位は Ni の酸化還元反応 (Redox) に由来するものと考えられており、最適な Ni 添加量はこれまで充放電特性を調べることで間接的かつ定性的に検討されてきた[53]。しかし、効率的な正極材料開発の観点から、原子配列や陽イオンの価電子状態といった、電池特性に関連する物性を直接的・定量的に計測する手法が以前から望まれていた。

スピネル構造である LiNi_xMn_{2-x}O₄ では Li が 4 面体サイトを、Mn, Ni が 8 面体サイトをそれぞれ占有する (図 1-2(b))。試料の合成方法や組成によっては Ni の一部が 4 面体サイトを置換することが XRD と Rietveld 解析から示唆されていたが[54]、原子中の電子分布によって散乱能が決まる XRD では共添加された Mn、Ni を区別することは困難であり、元素種別のミキシング度の定量評価はこれまで達成されていない。また、陽イオンの価数については、Ni は常に 2 価[54,55]、Mn は Ni 添加量に応じて 3 価もしくは 4 価[53,54,56,57]をとると考えられてきた。しかし、従来の価数調査方法である EELS や X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) などでもたらされるのは全サイトでの平均価数であり、定量的な価数評価はこれまでほとんど行われていない。また、価数変化に伴ってイオン半径が変化し、占有サイトも変わる可能性があるが、そうした価数とミキシングの相関についても、これまでほとんど明らかにされてこなかった。

この章の目的は Ni 添加量によって陽イオン (Ni, Mn) の占有サイトと価数がどのように変化するのかを解明することである。Ni, Mn の 4 面体サイト・8 面体サイト占有率定量評価には HARECXS 法を用いた。また、Ni, Mn のサイト別価数解析には EELS と HARECES 法を用いた。HARECES 法では HARECXS の同時測定を初めて適用し、サイト別 ELNES スペクトルの分解とそれらを用いた定量的な価数評価を試みた。

3.2 実験手順

3.2.1 試料合成と結晶性評価、組成解析、TEM 用薄片試料の作製

評価対象試料としては $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ の x を 4 段階 (0, 0.2, 0.5, 0.7) に変化させた 4 つの単結晶を準備した。そのうち、 LiMn_2O_4 ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ において $x = 0$) 単結晶は熔融フラックス法で、 $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ ($x = 0.2$) と $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($x = 0.5$) の単結晶は焼結のみの一段法でそれぞれ合成した (詳細は[58,59]を参照)。また、Ni を過剰添加させた $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ ($x = 0.7$) 単結晶も上記の一段法で合成し、この場合の出発原料は LiOH , MnCl_2 , NiCl_2 をモル比 2:3:1 + α ($\alpha \ll 1$) で混合した。

これら試料の結晶性評価はまず単結晶 XRD で行った。測定には湾曲イメージングプレートを備えた Rigaku 社製 R-Axis RAPID-II ディフラクトメーターを常温環境下で使用し、測定条件として X 線源を Mo-K_α 、管電圧 50kV、管電流 40mA とした。

陽イオン (Li, Mn, Ni) の化学組成は誘導結合プラズマ発光分光法 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) 装置・Thermo Fisher Scientific 社製 iCAP6500 Duo View を用いて決定した。ICP-AES では試料を液体状にする必要があるため、単結晶材料はピロ亜硫酸ナトリウム (sodium pyrosulfate) で溶解させたのち、塩酸 (hydrochloric acid) と混合させた酸溶液とした。

単結晶の形態観察と TEM 用薄片試料 (厚さ 50-150nm) の作製には走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) を備えた集束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) 装置・Thermo Fisher Scientific 社 (旧 FEI 社) 製 Helios NanoLab™ 600 を用いた。

電子回折図形・EDXS・EELS データの取得といった顕微鏡解析には EDAX 社製 r-TEM/SuperUTW EDXS システムと Gatan 社製 GIF Tridiem EELS システムを備えた Thermo Fisher Scientific 社 (旧 FEI 社) 製 TITAN80-300 TEM を加速電圧 200kV で用いた。

3.2.2 HARECXS・HARECES 測定

スピネル構造中の 4 面体サイト・8 面体サイトは {400} 格子面間隔で交互に積層しているため、400 系統反射列のみが強められるような電子線入射方位となるように試料ステージを傾け、そこから偏向コイルで電子線を傾斜させて $h00$ 反射を次々と励起させることで、4 面体サイトを含む原子面・8 面体サイトを含む原子面での電子密度を変化させることができる。HARECXS・HARECES 測定には TITAN のプラットフォームソフトウェア: TEM Imaging & Analysis (TIA) 上で構築したスクリプトプログラムを使用し、連続的な電子線

傾斜と X 線/EEL スペクトル検出フローのデジタル制御を実現している。本研究ではスピネル構造の 1600 から 1600 ブラッグ条件 ($-4 \leq 2K_t/g_{400} \leq 4$) までを傾斜ステップおよそ 1.1mrad ($\sim 0.065^\circ$)、 41 ステップで傾斜させ、 1 ステップあたり $10\text{-}50$ 秒で EDX スペクトル (O-, Mn-, Ni-K 線) および EEL スペクトル (Mn-, Ni- $L_{2,3}$ 殻吸収端) を同時に取得した。

取得したロッキングカーブは (2.14) 式に従って内殻イオン化断面積計算コード ICSC[31] による計算結果と比較した。ここで 4 面体サイト・ 8 面体サイト間で陽イオンミキシングが起こっている場合、ロッキングカーブのフィッティングは厳密には理論計算の構造データ中のミキシング度をフィッティングパラメーターとして行われるべきだが、 $x = 0\sim 0.5$ 試料については、ミキシングしていない構造データを元に σ_{tet} , σ_{oct} を計算し、これらの線形和で実測カーブを最小二乗フィットした。これはミキシング度が小さければ動力学的回折効果の変化も無視できるほど小さく、このフィッティング方法で十分精度よくロッキングカーブを再現できるためである。一方、 $x = 0.7$ 試料についてはミキシング度が大きかったため、まず上記の方法でカーブフィットを行い、得られたサイト占有率を理論計算の構造データに反映させたのち、再度理論カーブを計算、フィッティングへ、という反復的な手順を踏んだ。この場合、 $2,3$ 回の繰り返しでフィッティングが収束し、ミキシング度の大きい $x = 0.7$ 試料についても精度よくカーブフィットすることができた。なお、実測カーブ・理論カーブ強度の規格化はすべて非チャンネルリング条件である $\pm 4g_{400}$ での強度で行った。

Mn-, Ni- $L_{2,3}$ 殻吸収端の測定条件については照射電子の収束半角 (convergence semi-angle) を $\sim 0.3\text{mrad}$ 、EELS 検出器絞りの集光半角 (collection semi-angle) を $1.5\text{-}4.9\text{mrad}$ 、エネルギー分散値を 0.1eV/channel とし、ゼロロスピークの半値幅 (Full Width at Half Maximum, FWHM) から求めたエネルギー分解能は $\sim 1.0\text{eV}$ であった。EELS 検出器の集光絞り位置はサイト選択性と信号強度の兼ね合いから、電子回折図形上で透過波から 400 菊池線に沿って $\sim 1.0g_{040}$ とした。実験時の薄片試料上での電子線照射領域は直径およそ数百 nm とした。また、後焦点面上の電子回折図形は電子線を傾ける (beam tilt する) たびに移動するが、非弾性散乱電子を取り込む際の集光絞りと回折図形の幾何的な配置が保たれるよう、HARECES 測定用プログラムには beam tilt 後に diffraction shift による回折図形移動の修正シーケンスを組み込んである。

3.2.3 HARECXs 解析結果を利用した HARECES 解析

スピネル構造の 4 面体サイト・ 8 面体サイトを占有する陽イオン (Mn, Ni) のサイト別 ELNES 成分 $s_{tet}(E)$, $s_{oct}(E)$ は (2.15)・(2.16) 式を使って導出する。ここでサイト占有率 N_{tet}

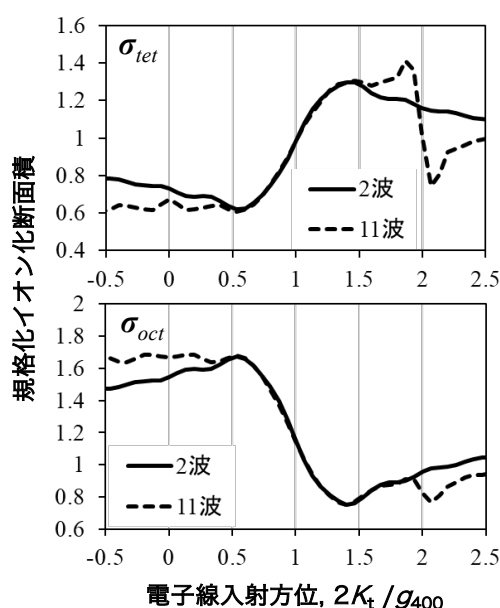


図3-1. イオン化断面積 σ_{tet} , σ_{oct} の電子線入射方位依存性（非チャンネルリング条件 $2K_t/g_{400}=\pm 4$ の値で規格化）. 2波は(2.24)式で、11波はICSCプログラム^[31]でそれぞれ計算. EELS集光絞りは光軸上に設定.

を HARECES と同時に取得する HARECXS データの解析結果から、 σ_{tet} , σ_{oct} を(2.24)式を使って計算することで、 $s_{tet}(E)$, $s_{oct}(E)$ を多重回帰によって導くことができる。 σ_{site} の計算には行列計算ソフト MATLAB (R2015a 版) 上で構築したプログラムコードを用い、解析的に解ける二波近似条件で計算を行った。二波条件での計算結果を用いる妥当性を検証するため、二波条件での計算結果と ICSC コード^[31]による多波条件（系統反射 11 波）での計算結果を比較した（図 3-1。ただし ICSC では EELS 集光絞り位置を自由に設定できないため、ここでは絞りを光軸上に置いた状況で比較）。その結果、電子線入射方位が $0.5 \leq 2K_t/g_{400} \leq 1.5$ の範囲であれば σ_{tet} , σ_{oct} 共に 2 波・11 波間でほぼ同じ振る舞いを示すことが確認されたことから、二波動力学的回折理論を用いた本解析にはこの傾斜範囲の HARECES データを用いることとした。

3.3 結果と考察

3.3.1 結晶性評価、組成解析

図 3-2 は $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($x = 0.5$) 試料の SEM 観察結果である。SEM 像からは 8 面体形状の単結晶が凝集している様子がうかがえる。単結晶の大きさは直径数 μm ～数十 μm で、切子面（ファセット）は $\{111\}$ 面に当たる。こうした試料形状は本章で扱う四つの試料すべてで同様であった。また、これらの試料の XRD パターンはいずれも立方晶のスピネル構造（空間群： $Fd\bar{3}m$ 、空間群番号：227）に帰属することができた。図 3-2 に挿入した $x =$

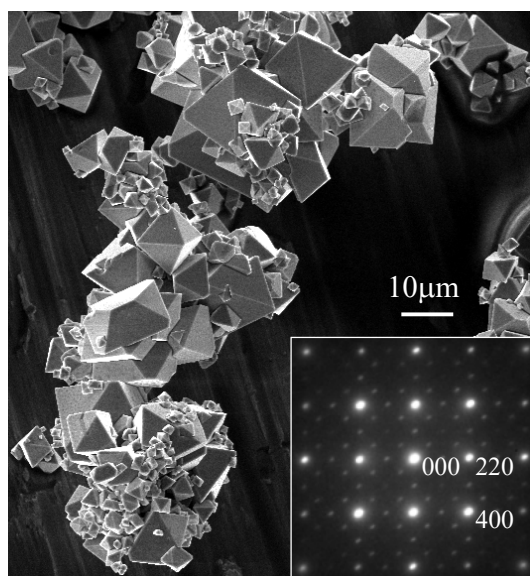


図3-2. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粒子凝集体のSEM像. 挿入図はTEM観察用に薄片加工した単結晶粒子の $\langle 001 \rangle$ 晶帯から取得した電子回折図形.

表3-1. 本章の定量結果まとめ

		ICP-AES		HARECXS解析結果					HARECXS・HARECES、 EELS解析結果		陽イオン 電荷
		解析結果				STD [%]	χ^2 (x10 ⁻³) (GOF)	σ^2 (x10 ⁻³)	イオン		
		化学 組成比		サイト分布 割合[%]					組成比		
x = 0	Li	0.89	-	-	-	-	-	-	Li ⁺	0.89(5)	8.2
	Mn	1.98	Tet.	0	0	1.2	1.4	-	-		
			Oct.	100			Mn ³⁺	0.63(8)			
					Mn ⁴⁺	1.35(8)					
x = 0.2	Li	1.20	-	-	-	-	-	-	Li ⁺	1.20(5)	8.4
	Mn	1.72	Tet.	8	3	1.1	0.64	Mn ²⁺	0.05(4)		
							Mn ³⁺	0.09(4)			
			Oct.	92			Mn ⁴⁺	1.58(1)			
	Ni	0.23	Tet.	13	12	3.6	4.1	Ni ²⁺	0.23(5)		
			Oct.	87							
x = 0.5	Li	1.02	-	-	-	-	-	-	Li ⁺	1.02(5)	7.9
	Mn	1.52	Tet.	2	2	1.9	1.4	NA			
			Oct.	98			Mn ⁴⁺	1.49(4)			
	Ni	0.48	Tet.	11	5	2.3	1.8	Ni ²⁺	0.48(5)		
			Oct.	89							
x = 0.7	Li	0.21	-	-	-	-	-	-	Li ⁺	0.21(5)	7.3
	Mn	1.64	Tet.	30	4	0.85	0.49	Mn ²⁺	0.30(4)		
							Mn ³⁺	0.19(4)			
			Oct.	70			Mn ⁴⁺	1.15(4)			
	Ni	0.70	Tet.	6	5	1.5	1.2	Ni ²⁺	0.70(5)		
			Oct.	94							

列の左から右に向かって: $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 組成中x、元素名、ICP-AESで求めた陽イオンのモル比、HARECXS解析によって得られた4面体サイト・8面体サイトの占有率とその精度（標準偏差、STD）、フィッティング精度（GOF）を表す残差 χ^2 とノイズレベル σ^2 、HARECXS・HARECES解析およびEELS解析によって得られた陽イオンの価数とICP-AES結果を踏まえたサイト占有率（括弧内は見積もり誤差）、各x試料中の陽イオン価数分布から見積もられた正味の陽イオン電荷。

0.5試料の<001>晶帯入射時の電子回折図形にはスピネル構造の基本格子反射(220, 400 など)に加え、超格子反射も観察された。この超格子反射は8面体サイトでのNiとMnの規則配列に起因するもので、単結晶中に $P4_332$ (空間群番号: 212) 相が混在していることを示唆している。ただし、400系統反射列に沿ったロッキングカーブが $Fd\bar{3}m$ と $P4_332$ で等しいことは理論計算で確認しており、 $x = 0.5$ 試料の実験手順は他の試料と同様に行った。

ICP-AESによって求めた各試料の陽イオン組成比は表3-1に示した。 $x = 0 - 0.5$ 試料では出発原料の混合比に近い組成比が得られた。一方、 $x = 0.7$ 試料ではLiが少なく、遷移金属元素が多く含まれていることから、この結晶中では遷移金属元素の一部が4面体サイトを占有していると予想された。また、 $x = 0.7$ 試料ではO-K殻吸収端のMn- $L_{2,3}$ 殻吸収端に対する相対強度が他の試料よりも弱かったことから、酸素欠損が生じていることも確認された。よって、 $x = 0.7$ 試料の組成式は $\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$ のように表される。この試料はおそらくLIB正極材料には適していないものの、陽イオンミキシングの挙動を他の試料と比較する上で興味深く、合わせて解析する価値があると判断した。

3.3.2 HARECXsによる陽イオンサイト占有率の定量評価

図3-3はO-K線強度とMnが4面体サイト・8面体サイトを占有した場合のK線強度の理論ロッキングカーブである(Ni-K線強度カーブ形状はMnとほぼ同じなので省略)。8面体サイトを占有するMn(Ni)とOのロッキングカーブは電子線入射方位: $-1 \leq 2K_t/g_{400} \leq 1$ の範囲で強度が大きくなっている一方、4面体サイトを占有するMn(Ni)は同じ範囲で強度が落ち込み、その外側の範囲 $\pm 1 \leq \pm 2K_t/g_{400} \leq \pm 2$ (複合同順) で顕

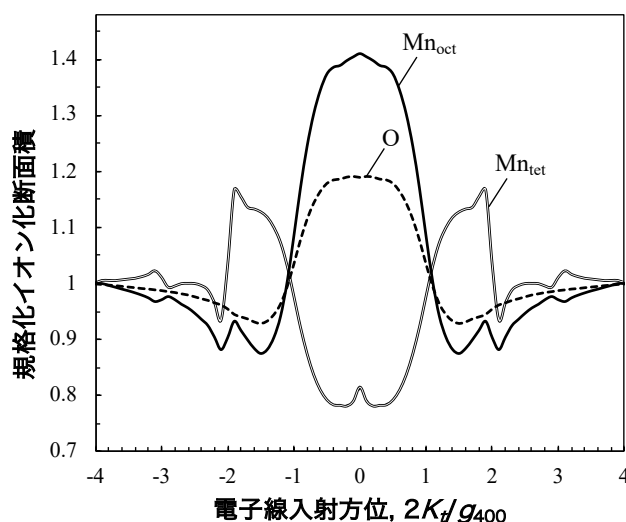


図3-3. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中Mn, Oの理論K線強度ロッキングカーブ. 計算では加速電圧200kV、試料厚さ120nmとし、400系統反射列の17波(000, ± 200 , ± 400 , ..., ± 1600)を考慮した。

著に大きくなっていることが見てとれる。O-K線カーブの強度変化が小さいのは、O元素のポテンシャルがMnと比べて弱く、電子チャネリング効果も弱まっているためである（delocalizationの影響[27(p308)]）。

各試料で測定した HARECXs データ点（電子線入射方位： $-3 \leq 2K_t/g_{400} \leq 3$ 範囲内）をベストフィットカーブ（実線）とともに図 3-4 に示す。O-K線強度カーブは陽イオンミキシングにさほど依存しないのでフィッティングの対象ではないが、理論計算の妥当性を確認するために実験結果と比較している。フィッティングで得られた Mn, Ni の 4 面体サイト・8 面体サイト占有率は表 3-1 にまとめた。これらの値は複数の測定箇所で行われた

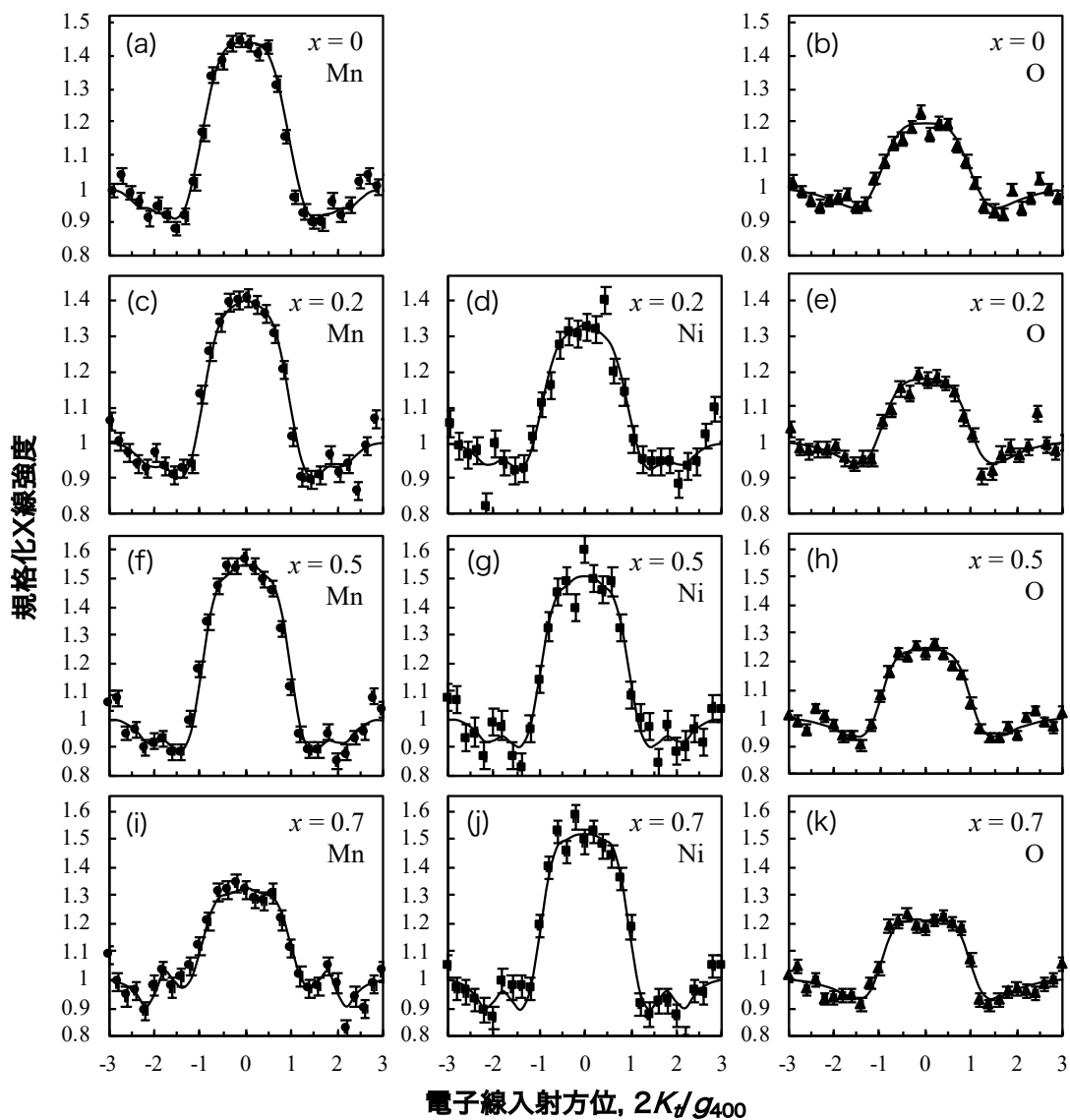


図3-4. 実測ロッキングカーブデータ（誤差棒付き点）とそれらのベストフィットカーブ（黒実線）。上段から $x = 0, 0.2, 0.5, 0.7$ 試料を、左列からMn-K, Ni-K, O-K線を表す。誤差棒はノイズレベル σ を表す。

ベストフィット値の平均値であり、測定箇所間の標準偏差（STD）も併記してある。フィッティング精度（goodness of fit, GOF）の評価には残差 χ^2 とノイズレベル σ^2 を用いた。 χ^2 は実測値と理論値の差の二乗平均和、 σ^2 は実測値と移動平均値（low-pass filter 値、平均区間幅は 3 チャンネル）の差の二乗平均和でそれぞれ表し、 χ^2/σ^2 が1に近づくほど、フィットカーブが実験データをよく再現していることの見安となる[36]。これらの値を見ると、ほとんどのベストフィット結果が $\chi^2/\sigma^2 = 1$ に近い値に収束しており、理論計算によるフィットカーブが実験値を精度よく再現していることが確認できる。

$x = 0 - 0.5$ 試料では Mn-, Ni- K 線強度カーブはいずれも $-1 \leq 2K_t/g_{400} \leq 1$ の範囲に大きなピークを持つという似通った特徴を示している一方、 $x = 0.7$ 試料の Mn- K 線カーブではその強度が比較的弱く、かつ両肩の $2K_t/g_{400} = \pm 1.8$ 付近でピークがはっきりと立ち上がっていることがわかる。こうした特徴から、 $x = 0 - 0.5$ 試料では Mn, Ni のほとんどが 8 面体サイトに留まっている一方、 $x = 0.7$ 試料では少なくない Mn が 4 面体サイトを占有していることが定性的に理解できる。加えて $x = 0.2, 0.5$ 試料の Ni- K 線強度カーブでは、ピークの高さが Mn- K 線の場合と比べてわずかに低くなっていることも見てとれる。これは定量的には 10%程度の Ni が 4 面体サイトを占有していることを反映しており、過去の報告[54]を裏付ける結果といえる。また、定量結果からは $x = 0.2, 0.7$ 試料では Ni のみならず Mn も 4 面体サイトを占有しており、特に $x = 0.7$ 試料ではおよそ 1/3 もの Mn がミキシングを起こしていることが判明した。この原子配置は Mn_3O_4 スピネル ($[\text{Mn}]_{\text{tet}}[\text{Mn}_2]_{\text{oct}}\text{O}_4$ と表される) と似た状況として理解できる。

3.3.3 ELNES 解析による Mn の価電子状態解析

まずは Mn の平均価数を調べるため、各試料から取得した Mn- $L_{2,3}$ 殻 ELNES スペクトルを参照材料のスペクトルとそれぞれ比較したのが図 3-5(a),(b)である。(a)に示したのは、 MnO_2 から取得した参照スペクトルと、非チャンネルング条件（ここでは EELS 集光絞りを電子回折図形の透過波上に置いた）で各試料から取得した実測スペクトルである。 MnO_2 は数種類の結晶構造を取りうるが、いずれの結晶構造においても Mn サイトは 8 面体サイトであり、その価数は 4 価である[60]。ここで特に Mn^{4+} 参照スペクトルの L_3 殻ピーク位置 (~642eV) に着目すると、いずれの実測スペクトルにも同じ損失エネルギーにピークが観察されており、どの組成の試料にも 4 価の Mn が含まれていることがわかった。さらに他の価数の Mn の存在を確認するため、これら実測スペクトルと Mn^{4+} 参照スペクトルの差スペクトルを別の価数の参照スペクトルと比較したのが(b)である。最上段に破線で示したのは Mn_3O_4 から取得した Mn- L_3 ELNES である。これは 4 面体サイトを占

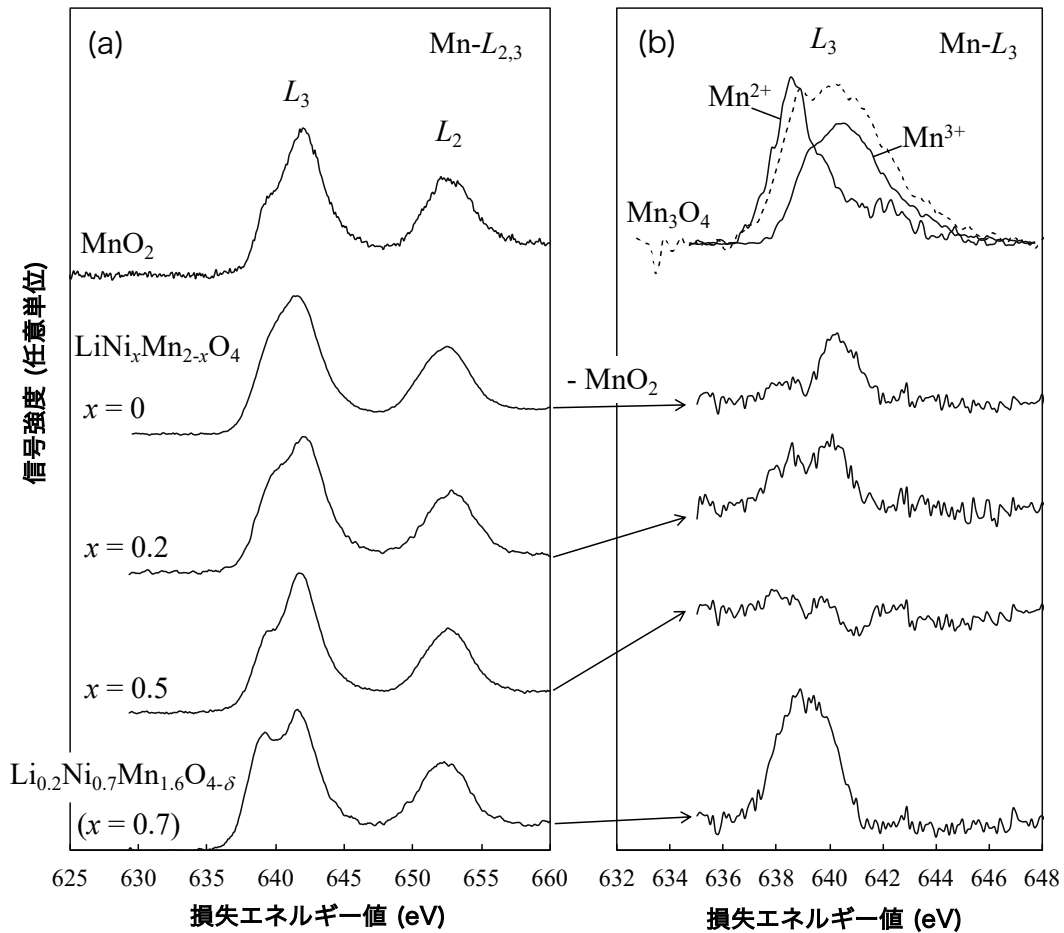


図3-5. (a) (上から順に) MnO₂, LiNi_xMn_{2-x}O₄ ($x = 0-0.7$)のMn-L_{2,3} ELNES. 測定は非チャンネルング条件で実施. (b) (最上段) Mn₃O₄のMn-L₃ ELNES (破線)とMCRによって分離した2価(4面体サイト)・3価(8面体サイト)の純成分. (2段目以降) LiNi_xMn_{2-x}O₄ ($x = 0-0.7$)とMnO₂のMn-L₃ ELNESの差スペクトル.

有する Mn²⁺と 8 面体サイトを占有する Mn³⁺の信号が重畳したスペクトルなので、 $N_{tet}:N_{oct} = 1:2$ の比率を使った多変量スペクトル分解法 (5.2.1 節参照) によって Mn²⁺と Mn³⁺の純スペクトル成分 (実線) に分解してある[21]。これら参照スペクトル・実測スペクトルの指紋照合的な比較による定性的な結論としては、 $x = 0$ 試料中の Mn は 3 価と 4 価の混合、 $x = 0.5$ 試料ではほぼすべての Mn が 4 価、 $x = 0.2$ と 0.7 試料では 2 価、3 価、4 価の混合となっていることがわかった。 $x = 0$ 試料中の Mn は前節の HARECXS 解析結果から 8 面体サイトにのみ存在することがわかっており、かつ電子回折図形には超格子反射が現れなかったことから、Mn³⁺と Mn⁴⁺は 8 面体サイト上をランダムに分布していると推測された。

3.3.4 HARECXS・HARECES 同時測定による Mn の局所価電子状態解析

ここからは $x = 0.2, 0.7$ 試料に注目し、陽イオン (Mn, Ni) の占有サイトと価電子状態の相関についてさらに詳細に解析していく。図 3-6(a)は $x = 0.7$ 試料に対して電子線入射方位を400系統反射列に沿って傾けながら逐次取得した Mn- L_3 ELNES の HARECES データ、図 3-6(b)はそれと同時に取得した Mn-K 線強度のロッキングカーブである。(a)中の各 ELNES スペクトルの基準線は(b)の縦軸（電子線入射方位）と対応させてある。HARECES データ中の ELNES スペクトルを上から順に見ていくと、8 面体サイトが選択的に励起される $0 \leq 2K_t/g_{400} \leq 1$ の範囲では 642eV 付近の強度（定性的には Mn^{4+} のメインピーク）が強調されている一方、4 面体サイトが選択される $1 \leq 2K_t/g_{400} \leq 2$ の範囲では 639eV 付近の強度（定性的には Mn^{2+} のメインピーク）が増大していることがわかる

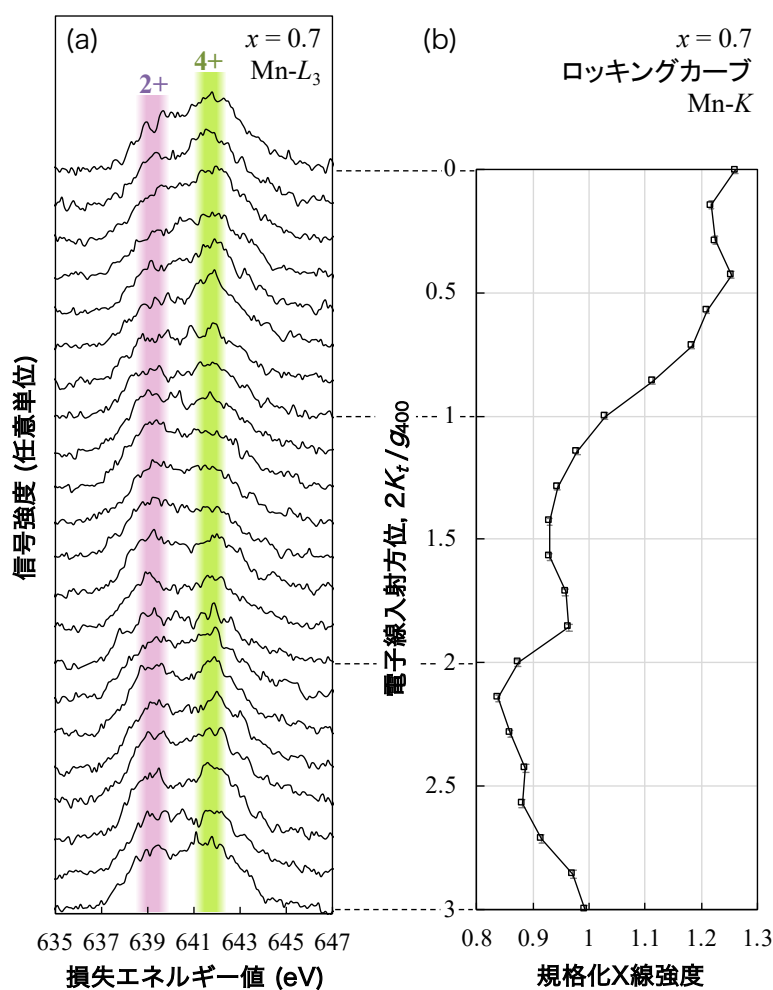


図3-6. (a) $x = 0.7$ 試料のMn- L_3 HARECESデータセット. 電子線入射方位の範囲は $0 \leq 2K_t/g_{400} \leq 3$. 図中の2本の縦線は Mn^{2+} と Mn^{4+} のメインピーク位置を示す. (b) (a)のHARECESデータと同時に取得したMn-K線のロッキングカーブ.

(非チャンネルリング条件である $2 \leq 2K_t/g_{400} \leq 3$ では両方が検出されている)。この傾向は Mn の占有サイトと価数に相関があることを示している。

この Mn- L_3 HARECES データ中の $0.5 \leq 2K_t/g_{400} \leq 1.5$ 範囲内の ELNES スペクトルを (2.15)・(2.16)式に基づいて分解し、得られた 4 面体サイト・8 面体サイトの純スペクトル成分を 2~4 価の参照 ELNES と比較した結果を図 3-7(a)に示す。ここに示したすべてのスペクトルはそれぞれの積分強度で規格化してある。Mn_{oct}- L_3 スペクトル成分の形状やメインピーク位置 (642eV) は Mn⁴⁺の参照 ELNES とよく一致しており、8 面体サイトを占有する Mn はほぼ 4 価として存在していることがわかる。一方、Mn_{tet}- L_3 スペクトル成分は Mn²⁺の参照 ELNES のメインピーク (639eV) と近い位置に大きな強度を持っていることから、4 面体サイトを占有する Mn の多くは 2 価で、一部が異なる価数をとっていることが示唆された。この価数低下は先述した酸素欠損とも矛盾のない結果となっている。これを Mn²⁺と Mn³⁺の参照 ELNES でフィッティングしたところ、67 : 33 の割合で最もよく再現された。

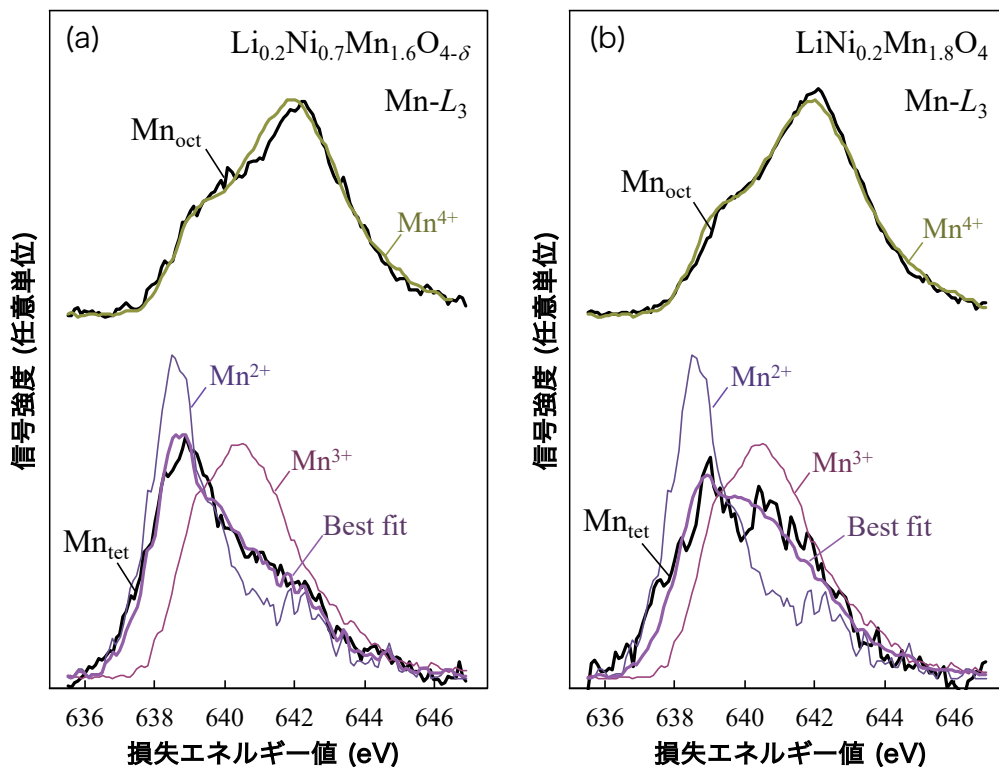


図3-7. (a) $x = 0.7$, (b) $x = 0.2$ 試料のサイト別Mn- L_3 ELNES成分 (黒実線) の分解結果. 上段: 8面体サイト、下段: 4面体サイト. 8面体サイトの分解スペクトルには4価の参照 ELNESを、4面体サイトの分解スペクトルには2価・3価の参照ELNESとそれらを用いたベストフィット結果をそれぞれ重ねて表示してある。

同様の解析を $x = 0.2$ 試料について行った結果が図 3-7(b)である。 $\text{Mn}_{\text{oct}}\text{-}L_3$ スペクトル成分と Mn^{4+} の参照 ELNES の特徴の一致から、 $x = 0.7$ 試料と同様、 Mn_{oct} は 4 価であることがわかる。 $\text{Mn}_{\text{tet}}\text{-}L_3$ スペクトル成分は Mn^{2+} 、 $\text{Mn}^{3+}\text{-}L_3$ 参照 ELNES を 43 : 57 の割合で足したときにベストフィットとなった。 $x = 0.2$ 試料を正極活物質とした $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 電池の充放電曲線では Mn^{3+} から Mn^{4+} への酸化反応に起因する 4V プラトーが確認されている[53,54]ことから、少なくない Mn^{3+} の存在は既報とも矛盾のない結果となっているが、その占有サイトが 4 面体サイトであることは本手法で初めて得られた知見である。また、 Mn^{2+} は充放電サイクル中に電解液に溶出するため[57]、安定した構造の活物質材料を開発するという観点からは Mn^{2+} の定量も重要である。

3.3.5 ELNES 解析による Ni の価電子状態解析

Ni の平均価数を調べるために非チャネリング条件で取得した $\text{Ni}\text{-}L_{2,3}$ 殻吸収端 ELNES を図 3-8 に示す。 $\text{Ni}\text{-}L_{2,3}$ 殻 ELNES ではピークの立ち上がる損失エネルギー値や L_2/L_3 ピーク強度比が価数を判断する際の目安となる[61 (p240)]が、これらの基準で参照材料 NiO

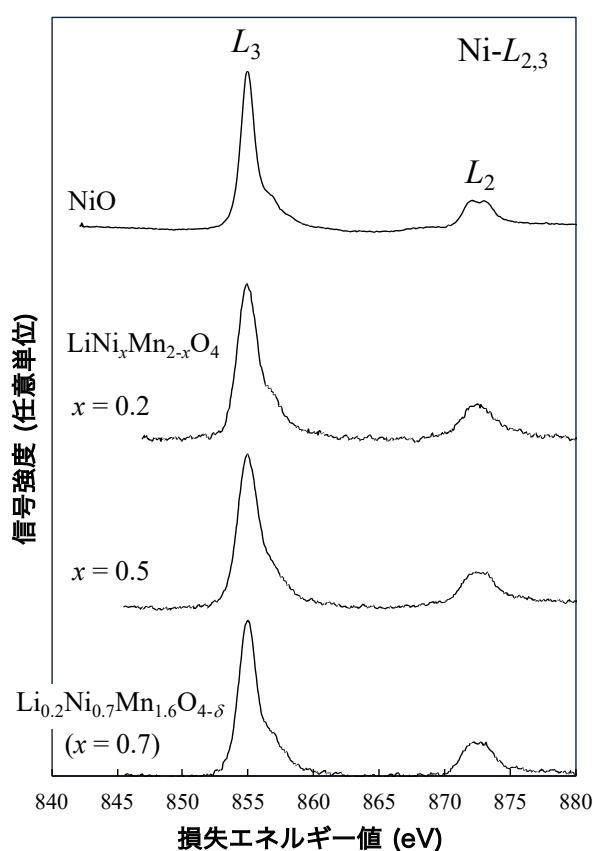


図3-8. (上から順に) NiO , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.2\text{--}0.7$) の $\text{Ni}\text{-}L_{2,3}$ ELNES. 測定は非チャネリング条件で実施.

(Ni^{2+}) の ELNES と $x = 0.2 - 0.7$ 試料から取得された ELNES を比較したところ、両者に違いは見られなかった。また、チャネルリング条件を変えても $\text{Ni-L}_{2,3}$ 殻 ELNES のピーク位置や形状に（ノイズ成分以外は）変化が見られなかったことから、 Ni は添加量や占有サイトに関わらず、常に 2 価であると結論づけた。

3.3.6 局所電荷中性条件

ここまでの議論から導出された各試料中陽イオンの価数とサイト占有率、およびそれらから計算される陽イオンの総電荷量は表 3-1 にまとめてある。 $x = 0 - 0.5$ 試料については、 O サイトが O^{2-} イオンで満たされているとすれば、実験精度範囲内 ($\pm 5\%$) で局所的な電荷中性が満たされていることがわかる。 $x = 0.7$ 試料の陽イオン電荷量は 8 よりかなり小さいが、これは酸素欠損に起因するものと考えれば妥当な値であり、総じて HARECXS・HARECES から導かれた局所価数分布の正しさを裏付ける結果が得られた。

3.4 まとめ

本章では HARECXS・HARECES 法を用いることで、5V 級正極活物質材料である $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.5$) および Ni 過剰添加材 $\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$ ($x = 0.7$) の陽イオンミキシング度定量評価と遷移金属元素のサイト選択的な価数解析を達成できた。特に HARECXS・HARECES 同時測定法を今回初めて実用材に適用することで、サイト別に電子状態を解析できる手法としてその有用性を確認することができた。以下に本解析で得られた結果を示す：

- (1) Ni を添加しない $x = 0$ 試料では Mn イオンはホストサイトである 8 面体サイトのみを占有する。その価数は局所電荷中性を保つために 3 価・4 価となる。
- (2) Ni が添加された試料 ($x = 0.2 - 0.7$ 試料) では Ni イオンの一部 (6-13%) がアンチサイト (Li サイト) である 4 面体サイトを占有する。 Ni イオンの価数は占有サイトに依らず 2 価である。
- (3) $x = 0.5$ 試料の Mn イオンは 8 面体サイトのみを占有し、その価数は 4 価である。
- (4) $x = 0.2, 0.7$ 試料の Mn イオンは 4 面体・8 面体の両サイトを占有する。8 面体サイトでは 4 価、4 面体サイトでは 2 価と 3 価の混合状態となり、これらの割合は Ni 添加量に依存する。

本解析で得られた陽イオンサイト占有率・サイト別価数はすべての試料において局所電荷中性条件を満足したことから、HARECXS・HARECES 解析結果は妥当であると結論づけた。

第4章 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正極材の HARECXS 解析による不規則相割合の定量評価

4.1 背景

この章では HARECXS 法を初めて多相構造材へ適用し、劣化相割合の定量解析を試みた結果について紹介する。適用対象は層状岩塩型正極活物質 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) で、これは最も普及した正極材であるコバルト酸リチウム (LiCoO_2 、図 1-2(a)で $M=\text{Co}$ の場合) の Co の Ni 置換を進めた材料である (Al は充放電時の結晶構造安定化の為に微量添加してある[62])。NCA に代表される High-Nickel 系層状岩塩構造材は希少かつ有毒な Co の含有量を減らしながらも、比較的優れた熱安定性・サイクル性を有することから、次世代の正極活物質候補として有望な材料のひとつである。NCA の実用化を阻む問題のひとつが比較的高温域での充放電サイクルにおける電池容量の著しい低下である[25]。その主要因として、サイクル中に活物質粒子表面から電気化学的に不活性な NiO 型の岩塩構造が形成されること[25,63]、その反応は 1 サイクル目から始まること[64,65]などが明らかになってきた。また、岩塩構造相の割合から電池容量の低下を定量的に説明できることも確認されている[66]。

その一方で、この不活性な NiO 型岩塩構造が Li サイトと M サイトのミキシング (不規則配列化) が進んだ結果なのか、それとも Li の放出とそれに続く O の溶出によって形成されるのかについては未だ明らかになっていない。このような局所領域の構造解析には分析電子顕微鏡法がしばしば用いられるが、従来の (S)TEM 像や EELS スペクトルには試料の深さ方向の情報が全て含まれているため、「部分的に不規則配列化した構造」と

「 LiMO_2 規則相・NiO 型岩塩相が光軸方向に積層した構造」を区別することができなかった。しかし、活物質の劣化メカニズムを正しく理解するためには、Li イオンの挿入/脱離の現場となる活物質表面での劣化構造を把握しておくことが重要である。そのため、高い空間分解能で多相構造に関する情報を取得できる測定法が以前から望まれていた。

この章の目的は NCA 粒子の劣化構造を HARECXS 法で明らかにすること、そしてさらにその劣化相割合を定量的に評価することである。HARECXS は電子線入射方位を連続的に傾けるため、深さ方向の結晶構造変化にも敏感な手法である。また、比較的厚い試料 (>100nm) でも定量解析が可能なことから、多相構造の解析に適していると期待される。ただし、多相構造材から放出される特性 X 線強度を正確に見積もるためには、多相構造中で繰り返し回折を受けながら伝播する電子の結晶内密度分布を計算する必要がある。従来の理論計算プログラム (ICSC コード[31]) は単相中の電子密度分布計算にしか対応

していないため、本研究では動力的電子回折理論を多相構造へと拡張した計算プログラムを新規に構築し、それを用いて実測ロッキングカーブの評価を行うこととした。

4.2 実験手順

4.2.1 X線回折による結晶構造評価

分析対象はアルミ箔上に NCA 活物質粒子・導電材（カーボングラファイト）・結着材（ポリフッ化ビニリデン）が混合した状態で塗布された市販品正極シートとした。NCA 活物質粒子の結晶性は X 線回折で解析を行った。装置には Rigaku 社製 RINT-TTR III を用い、X 線源は Cu- K_α 線、走査角度は $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ 、角度ステップは 0.0167° とした。得られた XRD パターンから非結晶性材料由来のバックグラウンドを指数関数モデルを用いて除去し、[図 4-1](#) に示した。ここに現れている回折ピークはすべて α -NaFeO₂ 型の層状岩塩構造（空間群: $R\bar{3}m$ 、空間群番号：166）に帰属させることができた。また、(108)、(110)面に帰属されたピークの散乱角度から、格子定数は $a=2.861 \text{ \AA}$ 、 $c=14.17 \text{ \AA}$ とそれぞれ導かれた。c 軸方向の格子定数は Li と M 元素のミキシング割合に応じて敏感に変化する一方、a 軸方向はほとんど変化しないため、軸比 c/a は層状構造の規則配列度の目安として用いられる[\[67-70\]](#)。本章で用いる NCA 活物質では $c/a=4.95$ となったが、この値は完全に規則配列した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の軸比と一致しており[\[68\]](#)、充放電サイクル試験前段階で規則配列がよく保たれていることが確認できた。

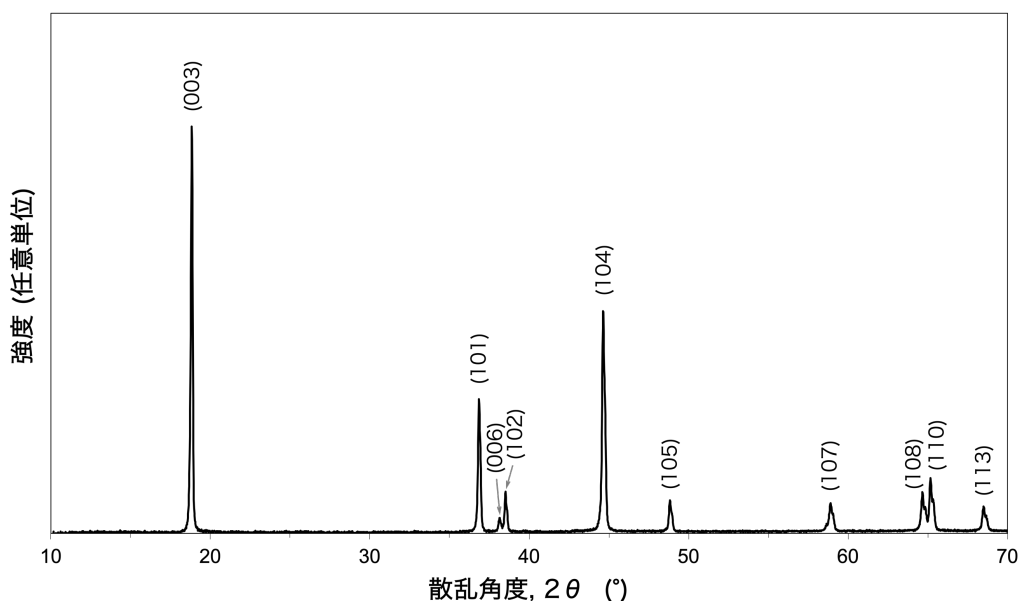


図4-1. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)正極シートのX線回折パターン。

4.2.2 充放電サイクル試験条件

充放電サイクル試験には CR2032 コイン型電池を用いた。正極には前節で構造評価した正極シート、負極には炭素材（グラファイト）、電解液としてエチレンカーボネート（EC）／ジメチルカーボネート（DEC）1:1 混合液に 1M のヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）を溶媒和させたものを用い、電池の組み立ては Ar 雰囲気グローブボックス内で行った。充電は定電流-定電圧充電（CCCV 充電）で 4.2V まで、放電の終止電圧は 3.0V、定電流値は $0.30\text{mA}/\text{cm}^2$ (0.2C) として、室温環境下で試験を行った（図 4-2）。1 回の充放電サイクル後、コイン電池をグローブボックス内で解体して正極シートを取り出し、電解液や反応生成物を除去するために DEC 溶液で洗浄した。

4.2.3 TEM 用薄片試料の作製、HARECXS 測定

コイン電池から取り出した正極シート（放電品）の薄片加工にはイオン研磨装置（Gatan 社製 Model 691）を用いた。シートの上下面から Ar ビームを 2-6keV で照射し、最も薄い領域で 100nm 以下にまで薄片化した。研磨中は試料ステージを -150° にまで冷却し、ビーム照射時に発生する熱による結晶構造変化を抑えた。

電子顕微鏡解析には Thermo Fisher Scientific 社（旧 FEI 社）製 TITAN80-300 TEM を加速電圧 200kV、TEM モードで用いた。EDXS 検出器には顕微鏡筒に付設された EDAX 社製 r-TEM/SuperUTW を用いた。HARECXS 測定には TITAN のプラットフォームソフトウェア TIA 上で構築したスクリプトプログラムを使用した。 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型層状岩塩構造では Li サイトを含む原子面と M サイトを含む原子面が (003) 面間隔で交互に積層しているため、003 系統反射列に沿って電子線を傾斜させ、00 l ブラッグ条件を順に満たすことで、Li

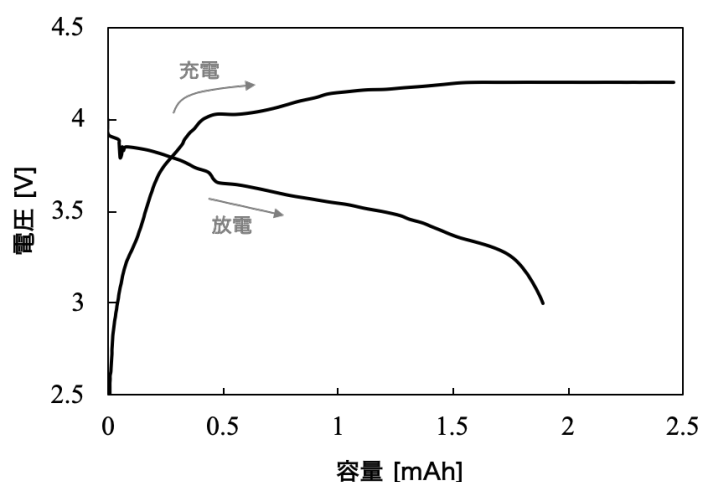


図4-2. 市販正極シートを用いたコイン型電池の充放電曲線（1サイクル）。

層・M 層での電子密度を変化させることができる。実験では電子線入射方位を $00\bar{1}8$ から 0018 ブラッグ条件まで連続的に傾け、各傾斜ステップで Ni-, Co-, Al-, O-K 線を計測し、これらのロッキングカーブを取得した。傾斜ステップはおよそ 1 mrad ($\sim 0.05^\circ$)、総ステップ数は 31、X 線計測時間は 10 秒/ステップとした。また、電子線照射範囲の直径はおよそ 200 nm とした。照射範囲を比較的広く設定した理由は、偏向レンズの収差による高角 ($> \sim 1^\circ$) ビーム傾斜時の電子線照射領域のずれの影響を最小限にとどめるためと、長時間の電子線照射による試料損傷を避けるためである。

4.2.4 理論計算

多相構造材から得られるロッキングカーブをシミュレーションするため、(A.19)・(B.8)・(2.41)式を用いた理論計算プログラムを新規に構築した。プログラム構築のプラットフォームには行列計算ソフト MATLAB (R2015a 版) を使用した。計算では電子線入射方位は NCA の結晶系である六方晶の $[100]$ 入射としたが、元素の相対座標については計算ソフトの仕様に合わせ、対称性を考慮しない ($P1$ に変換した) 座標を用いた。動力学的電子回折に寄与する回折波は 003 系統反射の 21 波 ($000, 00\pm3, 00\pm6, \dots, 00\pm30$) とした。

構築した計算コードの動作確認として、まずは多層構造への拡張が成功しているかを検証した。これについては、NCA の規則層状構造相 (厚さ t) の Ni-K 線ロッキングカーブの理論計算結果と、規則層状構造相が 3 相積み重なった場合 (3 相合計の厚さ t) の理論カーブが完全に一致したことから確認できた。次に計算カーブ自体の信頼性については、規則層状構造相の Ni-K 線ロッキングカーブ計算結果を既存の計算プログラムコード ICSC[31] の計算値と比較した。その結果、吸収係数 ((B.6) 式) に含まれる U'_g の値が現象論的に妥当とされる $U_g/10 \sim U_g/20$ のときに両者がほぼ一致することが確認できた。

4.3 結果と考察

4.3.1 電子回折による劣化相厚さの見積もり、劣化構造モデルの絞り込み

図 4-3(a) はイオン研磨によって薄片化した正極シート中の NCA 一次粒子を明視野 TEM 観察したものである。この粒子全体 (a) 中の円 1) と端部 (同、円 2) に電子線を絞り、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造の $[100]$ 晶帯付近から入射させて取得した電子回折図形 (EDP) を図 4-3 (b),(c) に示す。ここでは透過波ディスク内に実空間での明視野像・回折波ディスク内にそれぞれの回折波を用いた暗視野像を観察できるよう、収束半角を 4.4 mrad に設定し、さらにデフォーカス条件で EDP を撮影した。図中に矢印で示したディスクは $\alpha\text{-}$

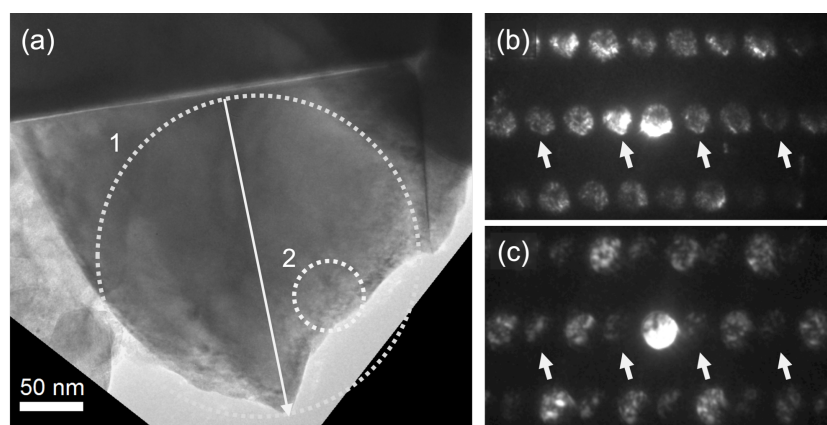


図4-3. (a) 薄片試料中の典型的なNCA正極活物質の表面TEM像. (b),(c) (a)中の円形領域1,2でそれぞれ取得した電子回折図形（[100]晶帯軸に近い結晶方位から電子線を入射した場合）.

NaFeO₂ 構造の 003 超格子反射（NaCl 型岩塩構造の $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ 反射）に相当し、規則層状岩塩構造が崩れて NaCl 型の不規則層状岩塩構造になると消滅する。(b)粒子全体から取得した EDP の回折ディスク内では基本反射・超格子反射共に粒子先端部まで明るい暗視野像が観察されている一方、(c)粒子端部で取得した EDP では超格子反射ディスク内の暗視野像は基本反射ディスク内の像と比べて暗く、結像されている領域も粒子内部側に偏っていることがわかる。この事実から、粒子端部からおよそ 30nm 程度の領域では部分不規則層状構造相／不規則層状構造相が規則構造相と重なっており、粒子端部では完全に不規則化して岩塩構造となっていることが推測された。

薄片試料中での劣化相の配置や厚さのパターンをすべて網羅した解析は不可能なので、本解析手法で評価可能な範囲内での現実的な相構造モデルをあらかじめ絞り込む必要がある。図 4-4 は図 4-3(a)中の矢印に沿った薄片試料の厚さ分布である。これはエネルギーフィルター（EF-）TEM で取得した粒子全体の相対厚さ分布図に、加速電圧や取り込み角、

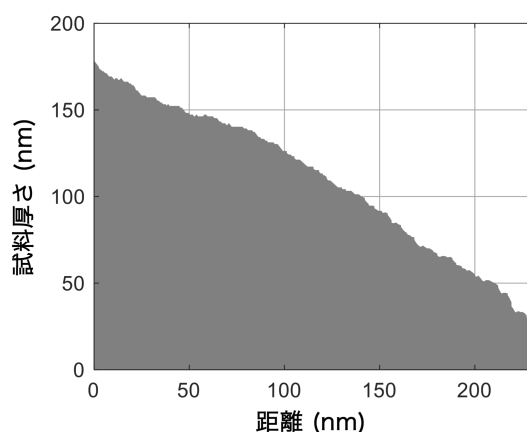


図4-4. くさび状薄片試料の厚さ分布（図4-3(a)中の矢印に沿った断面）.

材料の有効質量などから求めた非弾性散乱平均自由行程[44]を掛けて絶対値に変換した分布図から抽出したものである。この分布から、薄片化粒子はくさび状になっており、その平均厚さがおよそ 110nm であること、そして不規則層状岩塩構造を含む粒子端部の厚さは 50nm 程度以下であることが分かった。

図 4-5(a)は表面 TEM 像・電子回折図形の観察結果から予測される、表面劣化した NCA 一次粒子の概略図である。この劣化粒子から図 4-4 のくさび状薄片試料を削り出した場合に層状岩塩構造（正常相）と NiO 型岩塩構造（劣化相）がとりうる相構造を図 4-5(b),(c)に示した。これら相構造は(a)中の薄片加工位置 1, 2 にそれぞれ対応しており、(b)は電子線入射方向に沿って正常相・劣化相が積み重なった「積層構造モデル」、(c)は電子線入射方向の垂直方向に劣化相・正常相が並んだ「並列相構造モデル」をそれぞれ表す。ここで(b)の「積層構造モデル」に含まれる劣化相の数については、粒子の直径が μm オーダーで劣化相厚さが 30nm 程度、薄片厚さが 200nm に満たないことを踏まえ、薄片試料の上表面／下表面どちらか 1 相のみでよいとした。

規則層状岩塩構造・部分規則層状岩塩構造・不規則層状岩塩構造を図 4-6 に示す。以降、簡単のためにこれらの構造相をそれぞれ「O 相 (Ordered)」、「P 相 (Partially ordered)」、「D 相 (Disordered)」と表記する。積層構造モデル (図 4-5(b)) につい

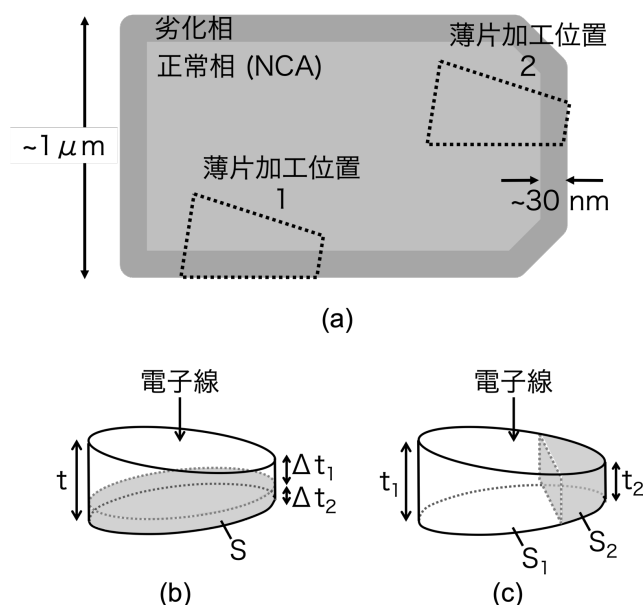


図4-5. (a) NCA一次粒子断面の概略図. 粒子中の薄片加工位置1,2はTEM用試料中で劣化相がとりうる次の二つの多相構造モデルにそれぞれ対応：(b)劣化相が電子線入射方向に沿って積層している場合. S, t はそれぞれ電子線照射領域の投影面積と平均厚さ、 Δt_k は各相 k の平均厚さ. (c)劣化相が電子線入射方向と垂直方向に積層している場合. S_k, t_k はそれぞれ各相 k の投影面積と平均厚さ.

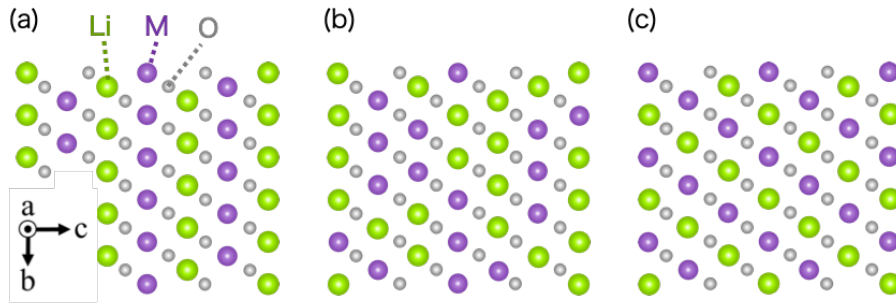


図4-6. 規則層状岩塩構造（O相）・部分規則層状岩塩構造（P相）・不規則層状岩塩構造（D相）の原子配列モデル. (b)でのP相の規則度 d は ~ 0.5 とした.

ではD相がO相の上／下に積み重なった状況を踏まえ、「D/O」「O/D」の2層構造モデルを考える。もしD相がO相中の陽イオンミキシングを経て形成されるのであれば、O相とD相の間遷移相としてP相が存在すると推測される。その場合の2層構造モデルとしては「D/P」「P/D」、3層構造モデルとしては「D/P/O」「O/P/D」を考えることとする。理論計算時の試料厚さ t には図4-4で示したくさび状薄片試料の電子照射範囲での平均厚さ（110nm）を用いた。平均厚さを用いることの妥当性については、平均厚さでのO相中Niの理論 K 線ロックアップカーブと、くさび状試料を厚さごとに5段階に分割し、各分割領域の厚さで計算したO相中Niの理論 K 線ロックアップカーブの平均値がほぼ一致したことを確認している。P相の規則度 d は $d = 1 - 2x$ ($0 < x < 0.5$)と定義され、 x はLiサイトを置換した遷移金属Mの割合を表す。つまり、 $d = 1$ ($x = 0$)はO相の規則度、 $d = 0$ ($x = 0.5$)はD相の規則度にそれぞれ対応する。

並列相構造モデル（図4-5(c)）については、充放電サイクルによる構造劣化が粒子表面部から始まる状況を踏まえると（図4-5(a)）、O相・P相・D相の順でくさび状試料の厚い方から端部に向かって並ぶことになる。よって考慮すべきモデルは「O+D」「P+D」「O+P+D」となる。このとき得られる元素 u のロックアップカーブ σ_u は、試料厚さ t_k ($k = 1, 2, \dots, n$)、面積 S_k の单相 k から得られるロックアップカーブ $\sigma_{k,u}$ の線形和として次式で表せる：

$$\sigma_u = \sum_{k=1}^n \frac{t_k S_k}{t S} \sigma_{k,u} \quad (4.1)$$

t, S はそれぞれ電子線照射領域全体の平均厚さと投影面積を表す。このモデルでは相境界を跨いで伝播する電子が存在するが、高速電子の結晶中での広がり（column近似）に従えば数nm程度と見積もられ、 S_k と比べて十分小さいとして、(4.1)式ではその影響を無視している。

4.3.2 HARECXS による NCA 劣化構造の定性解析

この節では NCA 一次粒子の劣化領域における P 相の存在を検証し、実際の劣化構造をもっともよく再現する多相構造モデルを議論するため、ロッキングカーブと理論計算結果を定性的に比較する。

図 4-7 に示したのは図 4-3(a)の円 1 の領域で取得した Ni-, Co-, Al-, O-K 線強度ロッキングカーブである。電子線入射方位は(003)面の Bragg 条件で規格化してあり、 $2K_t/g_{003} = 1$ は正確な 003 Bragg 条件に相当する（以降、 Xg_{003} と表記）。縦軸の X 線強度は全電子線入射方位での積分強度で規格化してある。これらのカーブはその特徴から、対称励起条件 ($0g_{003}$) でピークが現れる(a)-(c)と、逆に谷のように強度が落ち込む(d)に大別される。これは電子チャネリングによって層状岩塩構造 LiMO_2 中の陽イオンサイトと酸素サイトが明確に区別されていることを意味している。(d)O-K 線強度カーブの強度変化が他の元素と比べて小さいのは delocalization の影響による (3.3.2 節を参照)。ま

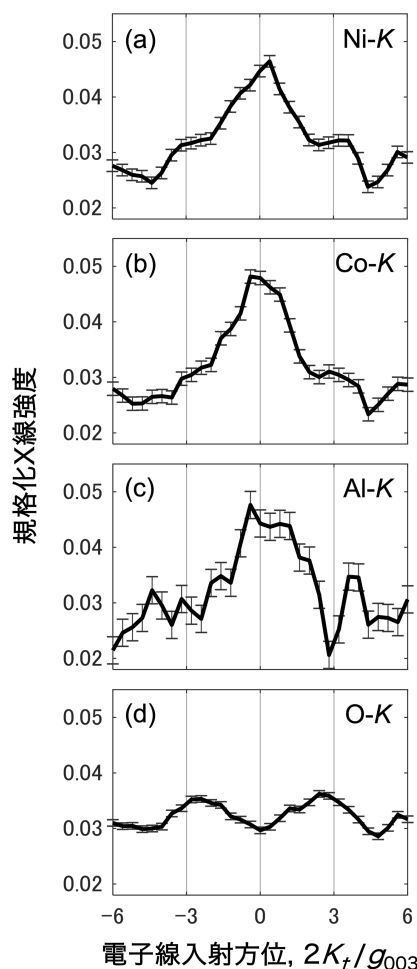


図4-7. NCAのロッキングカーブ、(a) Ni-K, (b) Co-K, (c) Al-K, (d) O-K線. 誤差棒は各カーブのX線強度のノイズレベル σ を表す.

た、いずれのカーブも対称励起条件を挟んだ左右の対称性がわずかに崩れているが、この非対称性は電子線の傾斜方向を逆向きにした（つまり、 $-6g_{003} \rightarrow 6g_{003}$ の代わりに $6g_{003} \rightarrow -6g_{003}$ とした場合の）カーブでは左右反転した。このことに加え、非対称的な強度はすべてのカーブで似た傾向を示していることから、この振る舞いは試料厚さの不均一性や試料の歪みによるものと推測された。この実験カーブの非対称性は特に補正することなく理論計算との比較に供した。

図4-8(a)-(c)に示したのはNi-K線の実測ロッキングカーブと「O/D」「D/O」

「O+D」それぞれの多層構造モデルを用いた理論カーブによるベストフィット結果である。フィッティングパラメーターは各相の体積割合 w_k ($k = O, D$, $w_O + w_D = 1$)とし、積層構造モデルの場合は(2.42)・(2.43)式で各相厚さ Δt_k として $w_k = \Delta t_k/t$ 、並列相構造モデルの場合は(4.1)式中の $w_k = t_k S_k/tS$ でそれぞれ表される。 w_k の変化ステップは理論カーブ形状が有意に変化した最小幅として0.05（厚さに換算しておよそ5.5nm）に設定した。また、フィッティング精度（GOF）の評価には χ^2/σ^2 を用いた（3.3.2節を参照）。

「O/D」「D/O」積層構造モデルによるフィットカーブ(a),(b)では実測カーブの $\pm 3g_{003}$ 付近に現れる肩の強度は再現できているものの、 $0g_{003}$ に現れる単峰のピーク形状は再現できていないことがわかる。一方、「O+D」並列構造モデルによるフィットカーブ(c)では逆に $0g_{003}$ ピークの再現性は向上しているが、 $\pm 3g_{003}$ での肩強度を再現できていないことが

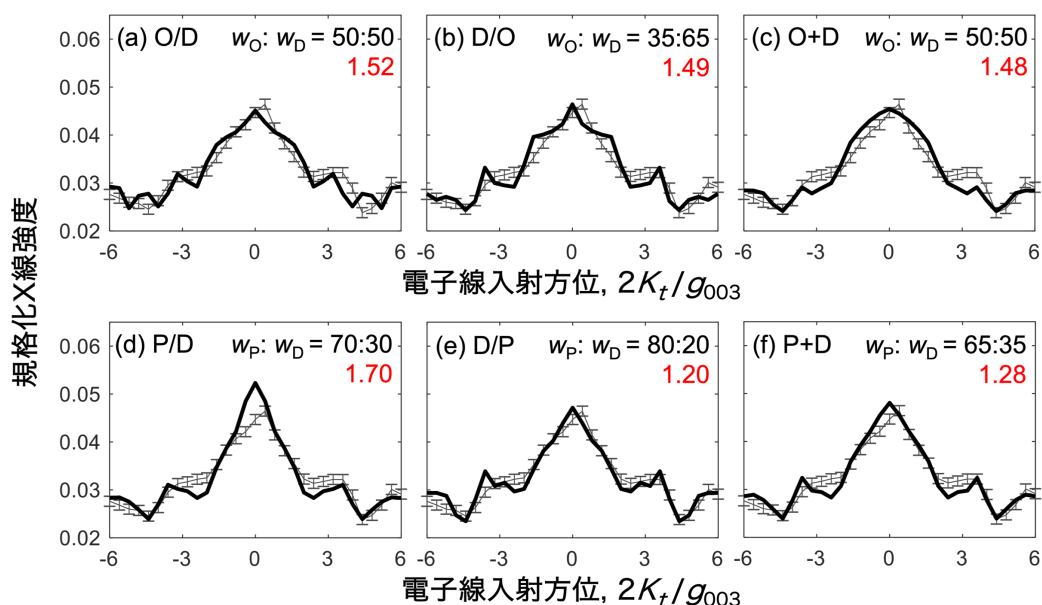


図4-8. Ni-K線の実測ロッキングカーブ（誤差棒つき灰色実線）とベストフィットカーブ（黒実線）、理論計算で(a) O/D, (b) D/O, (c) O+D, (d) P/D, (e) D/P, (f) P+D多相構造モデルをそれぞれ想定した場合（これらの表記については本文参照）。ベストフィット時の相kの体積割合 w_k は各図中に示し、GOF (χ^2/σ^2)は赤字で併記した。

わかる。その結果、O 相・D 相の 2 相構造モデルによるフィッティングの GOF は 1.5 程度に留まることとなった。

O 相の代わりに P 相を用いた 2 相構造モデルによる Ni-K 線カーブのフィッティング結果を示したのが図 4-8(d)-(f) である。P 相の規則度 d は 0 から 1 までの任意の値を取りうるが、ここでは 0.5 に固定した（その妥当性については補遺 D.1 を参照）。これらの構造モデルの中でも「D/P」積層構造モデル・「P+D」並列相構造モデルによるフィットカーブ (e),(f) は O 相と D 相による構造モデルと比べ、Ni-K 線カーブの $0g_{003}$ ピーク・ $\pm 3g_{003}$ 肩強度をかなりよく再現していることが分かる。GOF も 1.3 以下まで改善しており、この数値は実測カーブの左右非対称性を考慮すれば十分良好な結果といえる。

また、ここで追記しておきたいのが、P 相単相の理論カーブによる実測データのフィッティング結果である。この場合は規則度 $0 < d < 1$ がフィッティングパラメーターとなるが、GOF はベストフィット時でも 1.7 程度に留まり、多相構造モデルよりも低い精度でしか実測カーブを再現できないことが判明した。このことから、陽イオンミキシングは単相中に (homogeneous に) 分布しているのではなく、相として (heterogeneous に) 存在していることが改めて確認された。

4.3.3 HARECXS による NCA 劣化構造の定量解析

前節の結果から Ni-K 線ロックアップカーブを理論計算で再現するためには P 相が必須であることが定性的に示された。この節では同様の解析を Co-, Al-, O-K 線カーブに対しても行うことで、統計的に高い信頼性の高い劣化構造解析を試みた。

図 4-9 は Ni-, Co-, Al-, O-K 線ロックアップカーブのそれぞれを O 相・P 相・D 相の 3 相構造モデル「O/P/D 積層構造」「D/P/O 積層構造」「O+P+D 並列相構造」を用いた理論計算でフィッティングした場合の各相の体積割合 w_O, w_P, w_D ($w_O + w_P + w_D = 1$) と GOF の相関を示した三角ダイアグラムである。図では三角形の各頂点が O 相・P 相・D 相の単相、各辺が各相割合 w_O, w_P, w_D に対応しており、 w_k の変化ステップは 0.05 である。ここでは元素ごとの GOF を劣化構造モデル間で比較するのではなく、全元素で整合のとれたフィットができていないかを構造モデル間で比較するため、構造モデルごとに

「Total」の三角ダイアグラム ((e),(j),(o)) を設けた。これは「O/P/D 積層構造モデル」では(a)-(d)の、「D/P/O 積層構造モデル」では(f)-(i)の、「O+P+D 並列相構造モデル」では(k)-(n)の加重平均ダイアグラムをそれぞれ表し、このときの重み係数は元素ごとの K 線強度和 \hat{I} （この実験では $\hat{I}_{Ni}:\hat{I}_{Co}:\hat{I}_{Al}:\hat{I}_O \approx 48:11:1:40$ ）とした。この Total ダイアグラムを判断基準として、NCA 粒子の劣化状態としてもっとも妥当な多相構造モデルを判定し

ていく。各フィッティングでのベストフィット時の相割合はダイアグラム中に赤点で示しており、それらの GOF は 1.0-1.8 の範囲に分布する結果となった。「O/P/D」

「D/P/O」積層構造モデルの元素別フィッティング結果(a)-(d),(f)-(i)を見ると、ベストフィットを示す相割合が元素間で大きくばらついていることがわかる。その結果、

「O/P/D」の Total ダイアグラム(e)では GOF が 1.7 ($w_O:w_P:w_D = 0:70:30$)、

「D/P/O」の Total ダイアグラム(j)では GOF が 1.6 ($w_O:w_P:w_D = 10:80:10$) にそれぞれ

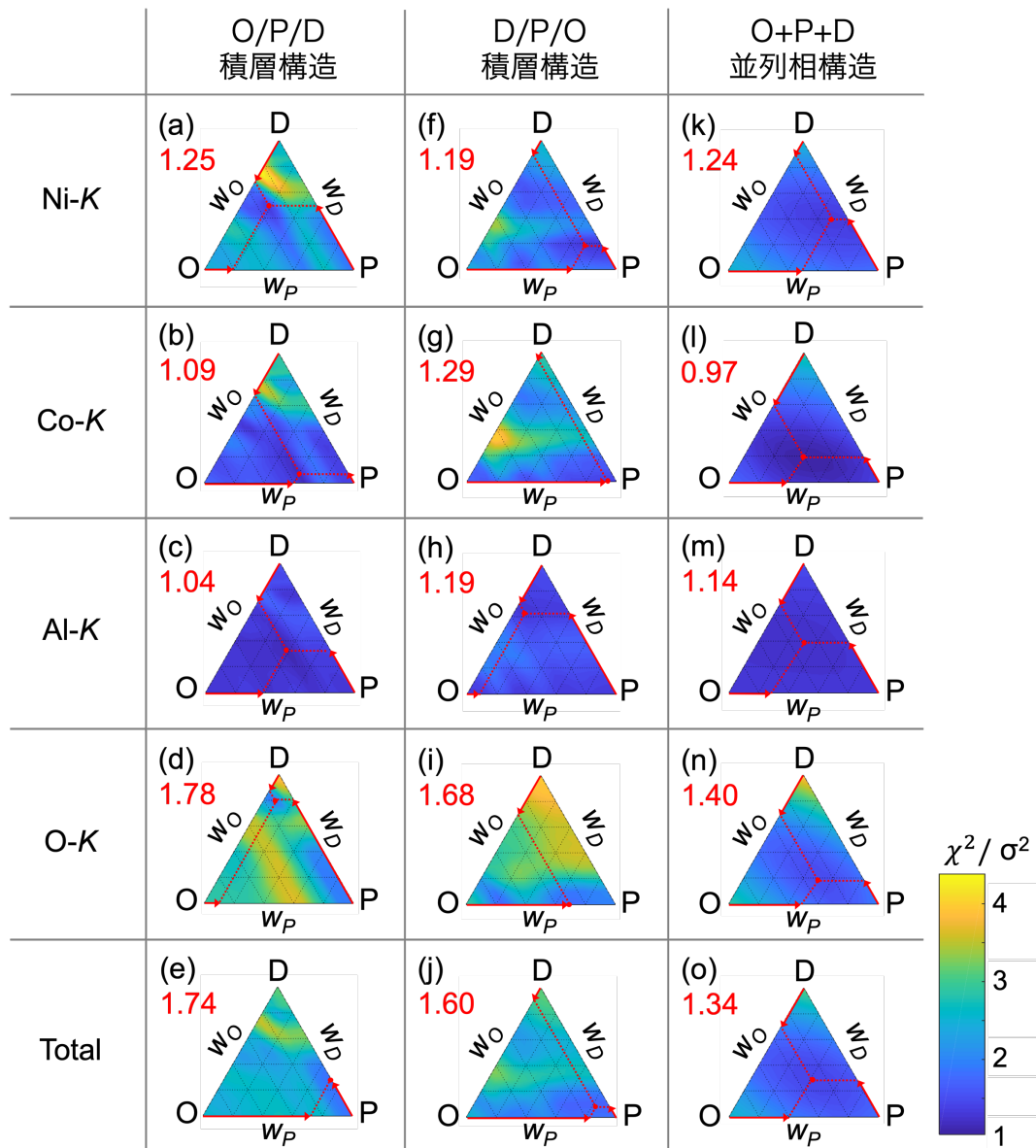


図4-9. (a)-(d) O/P/D, (f)-(i) D/P/O, (k)-(n) O+P+D多相構造モデルを用いてNi-, Co-, Al-, O-K線ロックアップカーブをフィッティングしたときのO相・P相・D相体積割合 (w_O w_P w_D) とGOF (χ^2 / σ^2) の相関を表した三角ダイアグラム. (e), (j), (o) の「Total」はそれぞれ(a)-(d), (f)-(i), (k)-(n)ダイアグラムの加重平均で、重み付けには各元素の特性X線強度比を用いた（詳細は本文参照）。最小GOFは各ダイアグラム中の赤点で示し、その値は各図中に赤字で記載した。

れ留まることとなった。一方、「O+P+D」並列相構造モデルの元素別フィッティング結果(k)-(n)では、いずれも GOF の小さい紺色の領域がダイアグラムの重心に位置しており、ベストフィット時の相割合もその領域に含まれていることがわかる。その結果、Total ダイアグラム(o)でも GOF=1.3 まで改善され、 $w_O:w_P:w_D = 30:40:30$ となった。この相割合を用いて003系統反射列の相対強度を理論計算で求めたところ、実際の電子回折図形と定性的に一致したことから（補遺 D.2 を参照）、HARECXS 解析結果は妥当であると考えられる。

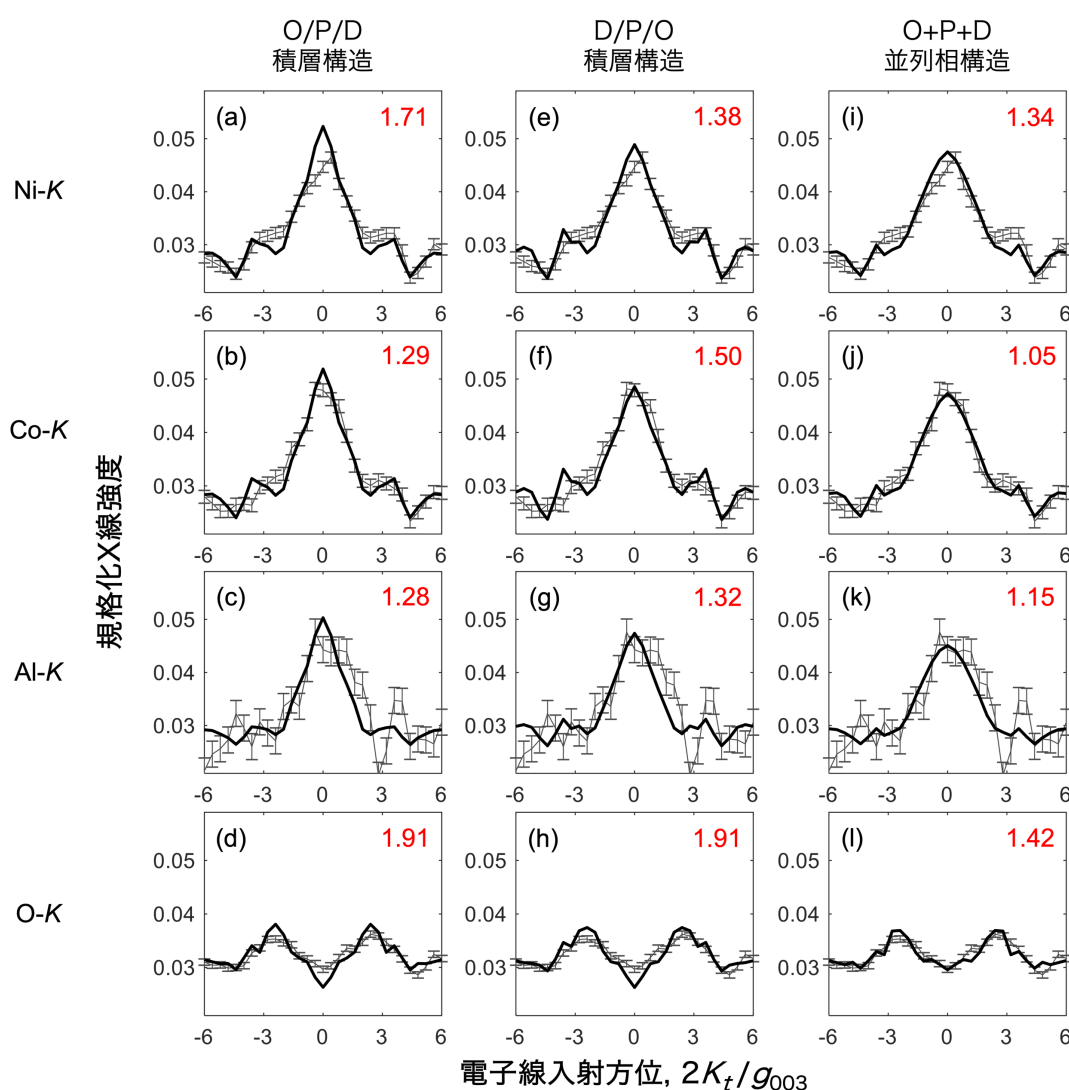


図4-10. Ni-, Co-, Al-, O-K線の実測ロッキングカーブ（誤差棒付き灰色実線）と(a)-(d) O/P/D, (e)-(h) D/P/O, (i)-(l) O+P+D多相構造モデルを用いたベストフィットカーブ（黒実線）。フィッティングパラメータであるO相・P相・D相体積割合には図4-9 (e), (j), (o)のTotalダイアグラムの最小GOFで得られた比率を用い、O/P/Dでは $w_O:w_P:w_D = 0:7:3$ 、D/P/Oでは $w_O:w_P:w_D = 1:8:1$ 、O+P+Dでは $w_O:w_P:w_D = 3:4:3$ とした。元素ごとのGOF(χ^2/σ^2)は各図中に赤字で記載した。

「O/P/D」積層構造、「D/P/O」積層構造、「O+P+D」並列相構造それぞれの Total ダイアグラム図 4-9(e),(j),(o)で示されたベストフィット時の相割合での Ni-, Co-, Al-, O-K 線強度フィットカーブを図 4-10(a)-(d),(e)-(h),(i)-(l)にそれぞれ示した。これを見ると、「O/P/D」「D/P/O」積層構造モデルでは Co-K 線の $\pm 3g_{003}$ 肩強度や Al-K 線の $0g_{003}$ ピーク、O-K 線強度カーブの $-3 \leq 2K_t/g_{003} \leq 3$ 範囲の形状などの再現性がよくない一方、「O+P+D」並列相構造モデルではこれらの特徴すべてがよく再現されていることがわかる。また、GOF を比較しても「O+P+D」並列相構造モデルがどの元素でも最少となっており、この劣化構造モデルがもっとも妥当であることが改めて確認できた。

以上の結果から、今回解析対象とした劣化粒子の相構造モデルとしては規則層状岩塩構造相・部分規則層状岩塩構造相・岩塩構造相が電子線照射方向に対して垂直方向に並び、それらは 3:4:3 の割合で存在する、と結論づけることができた。

4.4 まとめ

本章では HARECXs 法の理論計算方法に改良を加え、これまで単相材料のみが解析対象だった本手法を、多相構造材料の相割合定量評価にも応用できる手法へと拡張した。これを層状岩塩型正極活物質である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) に適用し、充放電サイクル後の劣化構造解析を行った結果、以下の知見が得られた：

- (1) 規則配列した LiMO_2 (M=Ni, Co, Al) 層状岩塩構造と不規則配列化した NiO 型岩塩構造の中間遷移相として、 LiMO_2 の Li サイト・M サイト間で部分的に陽イオンが置換した部分（不）規則層状構造が存在する。これは陽イオンミキシングが NCA 一次粒子の劣化経路のひとつであることを意味している。
- (2) 部分規則層状構造は劣化粒子全体に分布しているのではなく、相として存在する。これは充放電サイクル中に陽イオンミキシングが粒界から始まり、次第に粒子内部へと広がっていく、と考えられていた従来の劣化過程を裏付ける結果といえる。

以上を踏まえて NCA 活物質の劣化構造モデルを構築し、劣化相（部分規則層状構造・不規則層状構造）割合の定量を達成することができた。

第5章 HARECXS・HARECES 融合データの多変量スペクトル分解によるサイト選択的電子状態解析

5.1 はじめに

第3章では HARECES データからサイト別 ELNES 成分を抽出するために HARECXS データの解析結果と ELNES 強度の理論計算を併用した。このとき HARECXS と HARECES のデータ解析は個別に行っていたが、両者は同じ動力学的電子回折条件下で得られた情報信号であり、これらの強度変化には強い相関があるはずである。そのため、HARECXS・HARECES の多変量スペクトル分解 (Multivariate Curve Resolution, MCR) を同時に行うことができれば、これらの間にある相関関係が強力な拘束条件として働き、単独データに対して MCR 法を適用した場合と比べて高精度なスペクトル分解が期待できる。本章ではそうした複数の情報信号を同時に扱う枠組みであるデータ融合を用いた統計的情報抽出法の実例を紹介する。

5.2 統計的データ処理によるスペクトル分解

5.2.1 多変量スペクトル分解の概要

HARECES 測定で取得した ELNES スペクトル $x_i(E)$ (i は回折条件、 E は損失エネルギー)を表す(2.15)式を改めて以下に示す：

$$x_i(E) = \sum_{site} N_{site} \sigma_{i,site} S_{site}(E) + r_i(E) \quad (5.1)$$

(5.1)式をすべての i についてまとめると形式的に行列表示となり

$$\mathbf{X} = \mathbf{W}\mathbf{S}^T + \mathbf{R} \quad (5.2)$$

と書ける[71-74]。 $\mathbf{X}(I \times M)$ が実測データ行列、 $\mathbf{W}(I \times N)$ が重み係数行列、 $\mathbf{S}(M \times N)$ が純スペクトル成分行列、 $\mathbf{R}(I \times M)$ が残差行列をそれぞれ表し、 I は回折条件（電子線入射方位）のステップ数、 M は EELS 検出器のチャンネル数（解析に用いる損失エネルギー範囲）、 N は独立成分数、 \mathbf{S} の上付き添え字 T は行列の転置を表す。

第3章の HARECES 解析では(5.2)式中の重み係数行列 \mathbf{W} が理論計算と HARECXS 解析結果から与えられたため、(5.2)式を多重回帰で解くことができた。しかし、一般的には \mathbf{W} も \mathbf{S} も未知であることが多く、そのような場合は実測データ \mathbf{X} のみから因子行列 \mathbf{W} , \mathbf{S} を推定することになる。このような逆問題は Blind Source Separation (BSS) と呼ばれ、音声解析や信号処理の分野で先立って議論されてきた[75]。我々の HARECES データを BSS 問題として扱う場合、特定の数学的手続きを用いて \mathbf{W} , \mathbf{S} を探索する多変量スペクトル分解

(MCR) 法によってサイト別 ELNES スペクトルを導出する。この最適化問題は次のように表せる [76-78] :

$$\underset{\mathbf{W}, \mathbf{S}}{\text{minimize}} \|\mathbf{X} - \mathbf{W}\mathbf{S}^T\|_F^2 \quad (5.3)$$

$\|\cdot\|_F$ はフロベニウスノルムで、要素 d_{ij} を持つ行列 \mathbf{D} に対して

$$\|\mathbf{D}\|_F = \sqrt{\sum_i \sum_j d_{ij}^2} \quad (5.4)$$

で定義される。(5.3)式を解くためのアルゴリズムとして、我々はこれまで交互最小二乗 (ALS) 法を用いてきた[12,13,20,22]。その手順の概要を図 5-1 に示した。ここで maxiter は繰り返しの回数で、通常は 100 回程度で収束する。for-end ループ内の行列方程式は最小二乗フィットと等価であり[72]、データ行列 \mathbf{X} を再現するように \mathbf{S}, \mathbf{W} を交互に最適化していく、というのが ALS の骨子である。繰り返し回帰計算の合間に \mathbf{S}, \mathbf{W} の負の行列要素を強制的にゼロとするのは、物理的に意味のある重み係数・スペクトル成分に分解するための拘束条件である。このように、負でない行列要素のみで構成された因子行列を探索する方法は特に非負値行列因子分解 (Non-negative Matrix Factorization, NMF) と呼ばれる。また、図 5-1 では省略したが、実際の MCR コードには for-end ループ内に \mathbf{S} の列ベクトル $s_{tet}(E), s_{oct}(E)$ を各ユークリッドノルムで規格化する (単位ベクトル化する) 行を組み込み、両サイトの分解結果を同じスケールで比較できるようにしてある。

5.2.2 多変量スペクトル分解の問題点

一般的に MCR (もしくはほぼ同様に NMF) には rank と uniqueness (唯一性) の二つの問題点がある[79]。前者は独立成分数 N の任意性に関わる問題で、固有値問題における行

```
% W(I × N)行列を乱数行列として準備
W = rand(I, N);
% ALS アルゴリズム
for i = 1:maxiter
    S^T = (W^T W)^-1 W^T X;    % 行列方程式をSについて解く
    S(S < 0) = 0;              % Sの負の行列要素をゼロに置換
    W = X S (S^T S)^-1;        % 行列方程式をWについて解く
    W(W < 0) = 0;              % Wの負の行列要素をゼロに置換
end
```

図5-1. ALSアルゴリズムのコード例。 T は行列の転置、 $^{-1}$ は逆行列をそれぞれ表す。 \mathbf{S} の各列ベクトルを規格化するシーケンスは省略してある。

列 \mathbf{X} のランク推定と等価である。通常、成分数はなんらかの方法で決定する必要があるが、HARECES のサイト別スペクトル分解への応用では、着目する異なる種類のサイトの数を用いればよい。後者は得られる解が常に局所最適解となることである。ALS アルゴリズムにおけるこの状況は、任意のゼロでない正則行列 $\mathbf{T}(N \times N)$ を用いて次のように表せる[74,76]：

$$\mathbf{X} = \mathbf{W}_{old} \mathbf{S}_{old}^T = (\mathbf{W}_{old} \mathbf{T})(\mathbf{T}^{-1} \mathbf{S}_{old}^T) = \mathbf{W}_{new} \mathbf{S}_{new}^T \quad (5.5)$$

これは \mathbf{W}, \mathbf{S} の各列ベクトルが多変量空間で回転操作を受けることと等価であり、 \mathbf{W}, \mathbf{S} の組み合わせが無限に存在することを意味する。この問題に対してはスペクトル分解のアルゴリズム中に適当な拘束条件を付加することで解の唯一性を向上させ、大域最適解に近い局所解への収束を促すという手段が取られる。上記の NMF は非負値性を拘束条件として課す MCR といえる。非負値性によって解の探索領域はかなり限定されるが、それでも一義的に解が求まらない場合は、異なる初期乱数行列を用いて ALS を繰り返し、同じ解が何度も得られればそれを大域解とみなす、という方法がとられる[80]。

EEL スペクトル分解に MCR-ALS を適用する際には、分解された純スペクトル成分に強度が正しく分配されない現象（クロストーク）にも注意を払う必要がある。図 5-2 に示したように実測スペクトル（ x ベクトル）を純スペクトル（ s_A, s_B ベクトル）に分解するとき、 s_B の損失エネルギー範囲が s_A の両側に広がっている場合、純スペクトル成分として正しい s_A, s_B に分解されず、 s_A と差スペクトル $s_B - k \cdot s_A$ （ k は任意定数）に分解されてしまう傾向がある。これは、 s_A, s_B 共通部分の強度はスペクトル分解の際どちらに分配するか任意性があるが、互いに排他的な（つまり直交するような）強度分布に収束する方が、スペクトル分解アルゴリズムの観点からは効率が良いことを意味している[81]。この問題に対しては、別

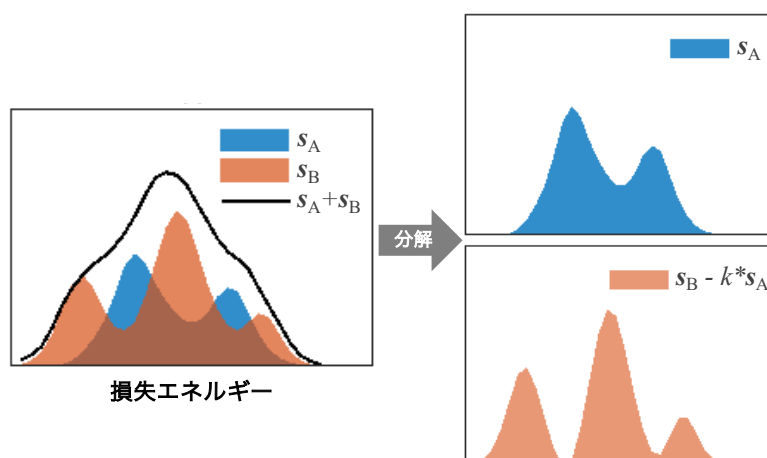


図5-2. MCRで見られる純スペクトル s_A, s_B 間のクロストーク. 分解時、 s_B の代わりに差スペクトル $s_B - k \cdot s_A$ が得られる傾向がある。

の拘束条件（例えば、スペクトル形状がただ一つの極値を持つとする Unimodality 拘束など[76]）の追加が有効に働く場合がある。

5.2.3 データ融合を用いた多変量スペクトル分解

一種類の情報信号を単独で因子分解（MCR、NMF）する場合と比べ、データ融合では共通因子を持つ複数の情報信号を同時に因子分解することで、この共通因子が拘束条件として働き、解の唯一性が飛躍的に向上する。取得した情報信号を行列形式で表せ、かつ各測定条件での信号が純成分の線形結合モデルで解釈できる場合、データ融合は Coupled Matrix Factorization (CMF) の形式をとり、次式の最適化問題に帰着できる[82-84]：

$$\underset{\mathbf{W}, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{N}}{\text{minimize}} \omega_1 \|\mathbf{X}_1 - \mathbf{W}\mathbf{S}_1^T\|_F^2 + \omega_2 \|\mathbf{X}_2 - (\mathbf{W} + \mathbf{N})\mathbf{S}_2^T\|_F^2 + \gamma \|\mathbf{N}\|_F^2 \quad (5.6)$$

ここで $\mathbf{X}_d, \mathbf{S}_d$ は実測データ行列と純成分信号行列（ $d = 1$ が EDXS、 $d = 2$ が EELS）、 \mathbf{W} は重み係数行列、 ω_d, γ は最適化における各データモデルの重みをそれぞれ表す。 \mathbf{N} は EDXS と EELS の重み係数の差の補正項であり、これを用いた CMF は approximate coupling などと呼ばれている[85]。行列解 \mathbf{W}, \mathbf{S}_d の探索アルゴリズム（ソルバー）として前述の ALS などが用いられる点は単独データに対する MCR と同様だが、複数の実測データ \mathbf{X}_d によって解の探索領域を制限された共通項 \mathbf{W} が、 \mathbf{S}_d の一意的な解への収束を強く促す、という点が CMF の特長である。

CMF の実行には構造化データ融合（Structured Data Fusion, SDF）の枠組み（図 5-3[83,85]）を用いる。SDF はいくつかの因子行列を共有する複数のテンソルデータを同時

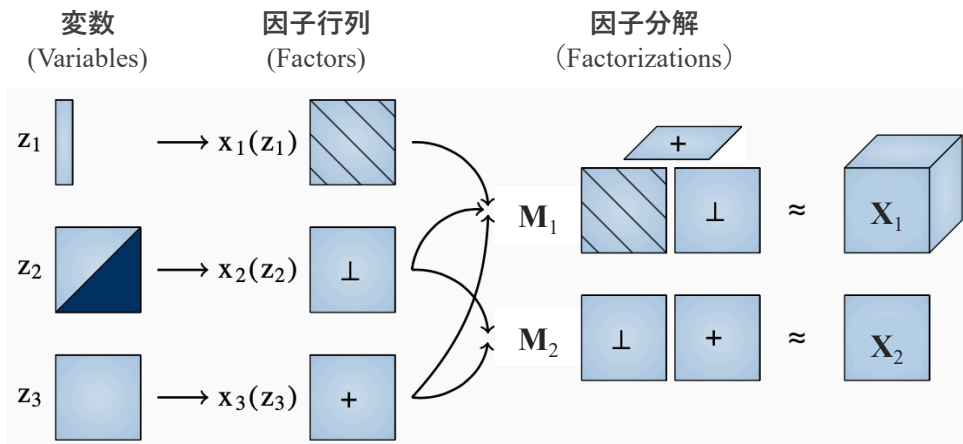


図5-3. 構造化データ融合の概念図. 変数がベクトル z_1 、上三角行列 z_2 、欠損値の無い行列 z_3 の場合、それぞれテプリッツ (Toeplitz) 行列、直交行列、非負行列に変換される。これらは一部の因子行列を共有してテンソル化され、信号情報 $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2$ を再現するように最適化される（ $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2$ を因子分解する）。

にテンソル分解するためのデータ構造モデルで、行列（次数 2 のテンソル）データを扱う CMF を一般化したモデルといえる。また、図 5-3 に示したような変数→因子行列の変換を行うことで、様々な形式の信号データの融合・分解に対応できるようになっているが、CMF を実行する限りでは単純に（変数）＝（因子行列）として用いればよい。SDF を含むテンソル分解のプラットフォームは行列計算ソフト MATLAB の追加ソフトウェアパッケージ「Tensorlab」[85]として配布されており、本章でもこれを用いた。

5.3 融合データの因子分解結果

5.3.1 HARECXs・HARECES (Mn- $L_{2,3}$ ELNES) 融合データの因子分解

Ni 過剰添加スピネル構造材 $\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$ ($x = 0.7$) から取得した HARECXs・HARECES 同時測定データに対して SDF モデルを用いて CMF し、得られた \mathbf{W} , \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 を図 5-4 に示した。データ融合に供した HARECXs・HARECES データは各行列データ中の行

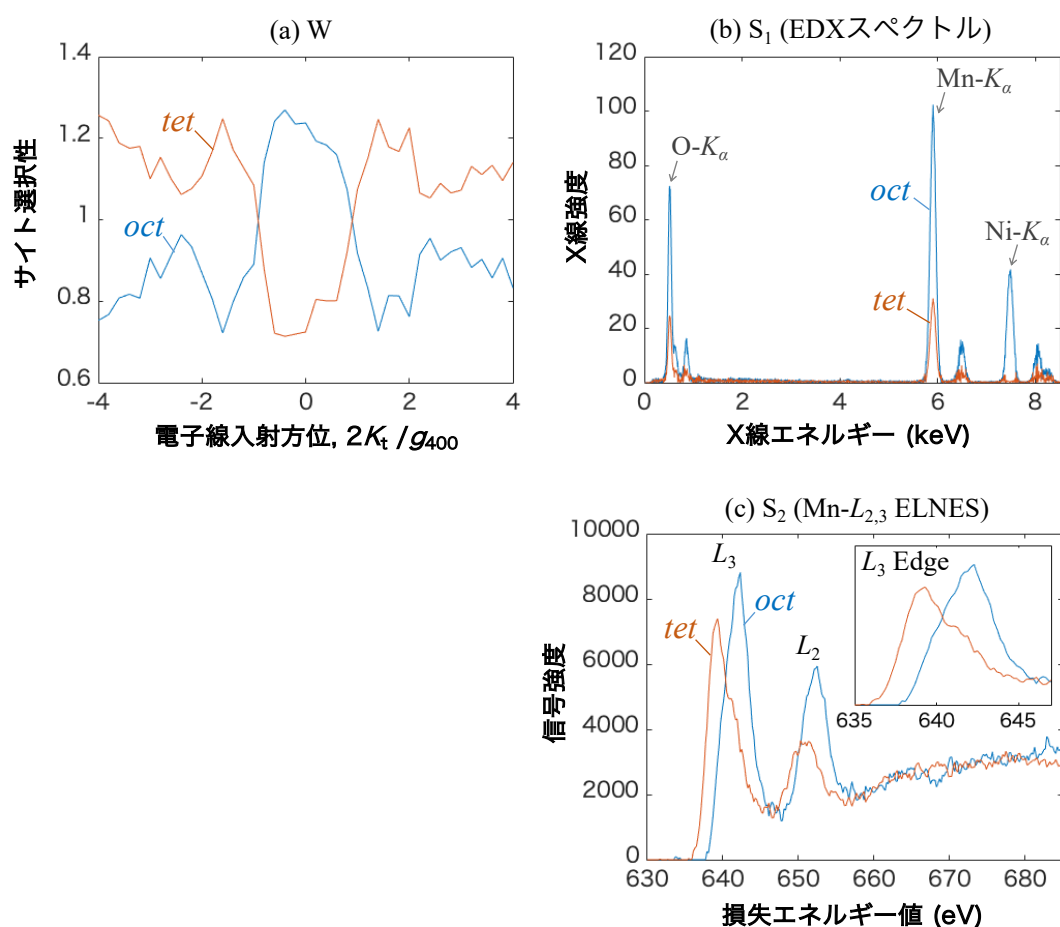


図5-4. Ni過剰添加材 $\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$ ($x=0.7$)のCMF結果。

(a) 重み係数行列 \mathbf{W} 、(b)純成分EDXスペクトル行列 \mathbf{S}_1 、(c)純成分EELスペクトル行列 \mathbf{S}_2 。

列要素の最大値が 1 となるように規格化した (図 5-4(b),(c)では生データのカウンツ数に復元してある)。この規格化方法を採用したのはスパース性 (ほとんどの値がゼロとなる性質) の高い EDX スペクトルとそうでない EEL スペクトルを同程度の強度で比較するためである (融合データ間に信号強度のスケールの差があると、(5.6)式の最適化において各データモデルの重みにも差が生じる)。HARECES の Mn- $L_{2,3}$ 殻 ELNES についてはバックグラウンドを除去した後、純粋に $L_{2,3}$ ピークの特徴によってスペクトル分離されるよう、ポストピークの損失エネルギー範囲 ($\geq 660\text{eV}$) の強度を同程度に揃えてある。CMF の際のデータ行列 \mathbf{X}_d の成分数は $N = 2$ とし、データモデルの重みは $\omega_1:\omega_2:\gamma = 5:5:1$ とした。因子分解モデルには、行列に対する MCR モデルをテンソルへと一般化した Canonical Polyadic Decomposition (CPD) モデル[79,80,86]を用い、ソルバーには非線形最小二乗法 (NLS) [83,87]を用いた。各因子行列の拘束条件として、 $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ に対しては非負値性を課し、 $\mathbf{W}, \mathbf{W} + \mathbf{N}$ に対しては非スパース性を課すために取りうる数値の区間を限定した (Tensorlab の struct_sigmoid 関数を使用)。重み係数行列に非スパース性を課すのは、HARECES においては二つのサイトからの信号が強く混合しており、0:1 のような極端な混合比にならないようにするためで、取りうる数値の範囲は HARECXS・HARECES データ取得時の実験条件で計算した X 線強度のサイト選択性 (イオン化断面積カーブ σ_{tet} と σ_{oct} の強度比) を参考に 0.7~1.3 に設定した[84]。また、補正項 \mathbf{N} については、EDX と EELS の重み係数はそれほど大きく違わないとして、初期値を \mathbf{W} の初期ランダム値の 1/10 に設定し、拘束条件は特に設けなかった ($\mathbf{W} + \mathbf{N}$ の非スパース性が間接的な拘束条件となる)。

図 5-4(a)の両サイトの重み係数カーブは区間指定の効果により、1 を基準とした対称的な振る舞いを示している (その代わりサイト占有率の情報は \mathbf{S}_d に含まれる)。図 5-4(b)の純

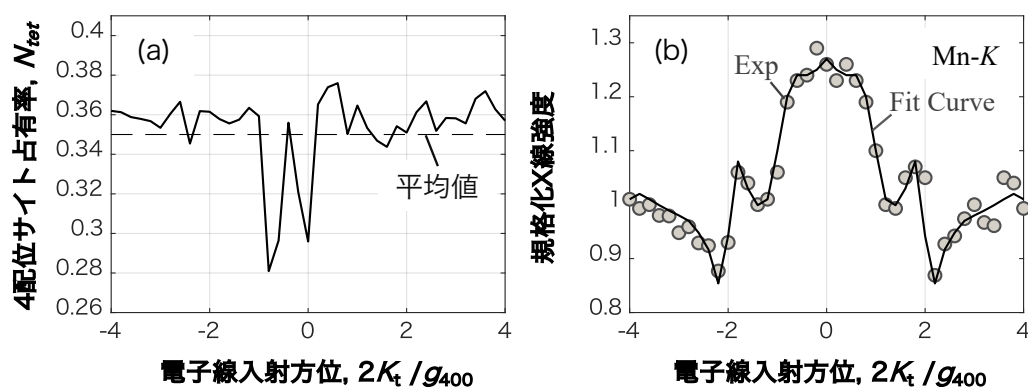


図5-5. (a) $\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$ ($x=0.7$) の CMF 結果から求めた Mn の 4 面体サイト占有率 N_{tet} (詳細は本文参照)、(b) (a) で求めた N_{tet} を使った Mn-K 線ロッキングカーブのフィッティング結果。

EDX スペクトルは Ni-K 線の有無で分離されており、4 面体・8 面体サイト間での Ni 量の差が敏感に検知されたことがわかる。図 5-4(c) の純 EEL スペクトルについても、MCR-ALS でよく見られるクロストークもなく分離されており、Mn-L₃ 殻吸収端については第 3 章の図 3-7(a) で示した多重回帰による分解 ELNES の特徴 (Mn_{tet} の 639eV 位置のピークや Mn_{oct} の 642eV 位置のピークなど) を再現できていることがわかる。

この分解結果の妥当性をより定量的に検証するため、 \mathbf{X}_2 と分解された \mathbf{W}, \mathbf{S}_2 を使って Mn のサイト占有率の導出を試みた。その手順は以下の通りである：

- ① \mathbf{X}_2 の各行ベクトル $x_i(E)$ を積分強度で規格化し、これを同様に規格化した $s_{tet}(E), s_{oct}(E)$ でフィッティングし、重み係数カーブ \mathbf{w}_{tet} を導出 ((2.16) 式の \mathbf{w}_{tet} ベクトルに相当)
- ② \mathbf{W} の列ベクトル $\mathbf{w}_{tet}, \mathbf{w}_{oct}$ をそれぞれ積分強度で規格化し、内殻イオン化断面積カーブ $\sigma_{tet}, \sigma_{oct}$ とする ((2.16) 式の σ_{site} ベクトルに相当)
- ③ ① の \mathbf{w}_{tet} と ② の $\sigma_{tet}, \sigma_{oct}$ から回折条件 i ごとの 4 面体サイト占有率 $N_{i,tet}$ を求め、その平均値を N_{tet} とする

図 5-5(a) に示したのは上記手順で求めた $N_{i,tet}$ であり、その平均値は $N_{tet} = 0.35$ であった [84]。この平均値で Mn-K 線のロッキングカーブをフィッティングした結果が図 5-5(b) である。理論計算によるフィッティングカーブが実測データ点をよく再現しており、CMF 結果が極めて妥当であることが確認された。

5.3.2 HARECXS・HARECES 融合データの因子分解結果を用いた Ni-L_{2,3} ELNES 分解

LiNi_xMn_{2-x}O₄ 中の Ni は占有サイトに関わらず 2 価であり、サイト選択的に測定した Ni-L_{2,3} 殻吸収端の形状にも変化はほとんど現れないことを第 3 章で確認した。しかし、図 5-

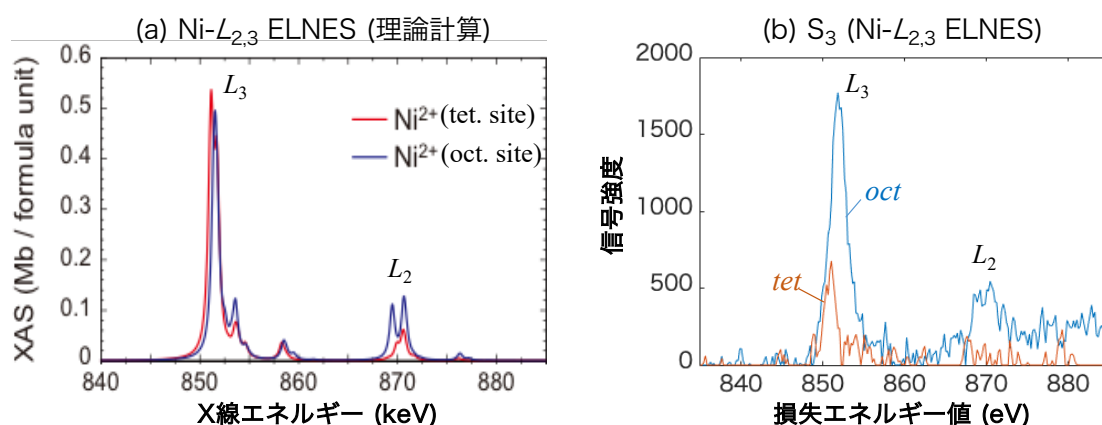


図5-6. (a) NiFe₂O₄中Ni-L_{2,3}殻吸収端の理論計算結果^[88]、(b) Li_{0.2}Ni_{0.7}Mn_{1.3}O_{4-δ}のCMFで得られた重み係数行列 \mathbf{W} を使って分離したNi-L_{2,3}殻吸収端の \mathbf{S}_3 。

6(a)に示した理論計算[88]によれば、スピネル構造中 Ni^{2+} の L_3 殻吸収端ピーク ($\sim 852\text{eV}$) は 4 面体サイト・8 面体サイト間でわずかに化学シフトしていることがわかる。そこで、前節で導出した重み係数行列 \mathbf{W} を使って $\text{Ni-}L_{2,3}$ 殻吸収端の HARECES データ \mathbf{x}_3 を重回帰し、サイト別 ELNES 分解を試みた。その結果、図 5-6(b)に示すように、8 面体サイト占有 Ni の L_3 ピークからわずかに低損失エネルギー側にシフトしたピークとして 4 面体サイト占有 Ni の L_3 エッジが得られた。このピーク位置関係は理論計算の傾向を再現しており、サイト別スペクトル分解の成功を示唆している。この結果から、純成分スペクトル間にわずかな差異しかない場合でも、CMF を用いればその差を敏感に検知してスペクトル分解できる可能性が示されたと言える。

ちなみにここでは $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ の CMF 結果を用いて \mathbf{x}_3 を重回帰するという手順を踏んだが、 $\mathbf{x}_1 \sim \mathbf{x}_3$ を融合させた CMF ももちろん可能である。ただしこの場合、 \mathbf{x}_3 データの重み ω_3 は ω_1, ω_2 よりも小さく設定する必要がある。これは S/N 比の小さい \mathbf{x}_3 データではサイト選択性がほとんど隠蔽されており、重み係数行列 \mathbf{W} の探索時には有意な拘束条件として働かず（むしろノイズが付加されることになり）、(5.6)式が収束しないためである。今回のデータセットでは ω_3 を ω_1, ω_2 の $1/20$ 程度とした場合に上記同様の分解結果が得られた。

5.4 まとめ

Ni 過剰添加材 $\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$ ($x = 0.7$) から取得した HARECXS・HARECES 同時測定データに初めてデータ融合モデルを適用し、結合行列因子分解 (CMF) を行なった。その結果、EDX スペクトル・遷移金属元素の ELNES をサイト別に分解することができた。また、因子分解結果から導出した Mn の 4 面体サイト占有率が HARECXS データをよく説明したことから、分解結果の妥当性も確認することができた。

第6章 結論

6.1 総括

本研究では原子サイト選択的 EDXS・EELS である HARECXS・HARECES にいくつかの改良を加え、LIB 正極活物質へ初めて適用することで、その規則構造や局所電子構造の定量的な解析を実現した。

HARECXS については、ロッキングカーブ強度の理論計算に結晶中波動関数の試料深さ方向の逐次計算法を組み込むことで、本手法の適用可能材料の範囲を単相材から多相構造材にまで拡大させた。これを次世代 LIB 正極活物質候補のひとつである $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) に適用し、陽イオンミキシングが劣化経路のひとつであること、そしてミキシング相は活物質表面から拡大することを明らかにした上、粒子中の劣化相割合を定量評価することができた。この結果から、今後の LIB 正極材開発において HARECXS が有力な劣化解析法として貢献できることが期待される。

HARECES については、HARECXS 同時測定のアイディアを初めて実践し、HARECXS 解析で得られた原子配列情報と ELNES 強度の理論計算を併用することで、HARECES データからサイト別の ELNES スペクトルを抽出する方法を確立した。この解析法を 5V 級正極材として有望な $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ スピネル構造材に用いることで、組成比と陽イオンミキシング度の相関、および遷移金属元素の占有サイトとサイト別価数を詳細に調べ上げることができた。この結果から、定量的な物性値を基に LIB 正極材開発を進める上での HARECES・HARECXS 同時測定法の有用性を示すことができた。

また、上記 HARECES・HARECXS データ行列をデータ融合の枠組みでとらえ、Coupled Matrix Factorization (CMF) による同時因子分解を試みた結果、上記のスペクトル分解方法と同等以上の精度で遷移金属元素のサイト別 ELNES スペクトルの抽出に成功した。この統計的情報抽出法を使いこなせれば、理論計算の補助なく、測定データのみから局所電子構造を解析することが可能となる。これは迅速性・簡便性が求められる正極材開発において有利だけでなく、HARECES の普及という観点からも歓迎される方法である。

6.2 今後の展望と課題

本研究では HARECXS・HARECES 法を LIB 電極材料に適用したが、今後は磁性体[45,89]や自動車触媒[9]など、その他の産業分野での応用も期待される。ただし、これらの手法が広く利用されるためには実験用プログラムの普及と理論計算環境の整備が必須と思

われる。実験用プログラムについては、GATAN 社製 DigitalMicrograph 用プラグインとして開発された電子線傾斜制御用プログラム[90]を高精度 HARECXS・HARECES 測定用に改良したものの頒布が近々予定されている[91,92]。これと従来の ICSC コードを組み合わせれば、単相材 HARECXS 解析の敷居はかなり低くなると予想される。多相構造材 HARECXS 解析や HARECXS・HARECES 同時測定データ解析に必要な理論計算コードのパッケージ化については現時点では予定していないが、後者についてはさしあたりデータ融合による因子分解が有力な代替法になると期待される。

本研究の HARECXS では系統反射列を励起させ、特定の原子面を励起する面チャンネルリング法のみを扱ったが、その一方で晶帯軸付近から電子線を入射させ、原子カラム単位で励起させる軸チャンネルリング法が存在する。これを用いれば、より複雑な結晶構造・多相構造を持つ材料の原子配列解析も可能となる。その実現には、本研究で面チャンネルリング用に構築した理論計算プログラムを整備し、低次の晶帯軸入射にも対応させることが第一歩になると思われる。

データ融合による分析電子顕微鏡法の高度化も興味深いテーマである。本研究で扱った EDXS・EELS に加え、例えばカソードルミネッセンス(cathodoluminescence, CL)を融合させることで、EDXS・EELS では検出できない極微量元素の占有サイト・局所電子構造解析の実現などが期待できる。また、単一の信号情報に対しても、異なるデータ処理を施した複数の行列(テンソル)データを融合させることで因子分解の精度を向上させる、といった応用も考えられる。

結晶中での量子力学的な物理現象を巧みに利用した HARECXS・HARECES 法の長所の一つは、ごく一般的な TEM システムで運用可能な点である。今後、電子顕微鏡装置がますます高性能化していくにつれ、中程度の性能で安価な電顕も広く普及していくと予想される。そうした電顕分野の裾野での分析評価技術の向上に本研究が微力ながらも貢献できれば幸いである。

謝辞

まずは本論文を主査として監督して下さった名古屋大学・未来材料・システム研究所 (IMaSS) の武藤俊介教授、ならびに副査として審査して下さった名古屋大学大学院工学研究科・物質科学専攻の長谷川正教授、同じく物質科学専攻の中村篤智准教授、IMaSS の齋藤晃教授に謝意を表します。

本研究は著者である私が名古屋大学大学院工学研究科物質科学専攻(旧・マテリアル理工学専攻)の博士課程後期課程・論文博士コースとして、2010年の秋期から、武藤俊介教授の指導の下で始めたものです。その年は私が最初の就職先から転職した年でもあり、今の職場に移ってまだ半年という時期にコースに応募したことになります。職場には働きながら博士号取得を目指す社員を支援するシステムなどはありませんでしたが、当時の所長である阿部勝正さんには私の決断を快く後押ししていただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

最初の2、3年は具体的な研究テーマすらなかなか決まらず、迫る卒業満了日に焦りを覚えながらも、時間だけが過ぎていきました。そんな中、LIB 正極材料を研究・合成する研究室との共同研究を提案下さったのが当時の田中浩三所長でした。田中さんと同じ職場で働いたのは3年程度という短い期間ではありましたが、その間、厳しくも温かいご指導をいただきました。企業で研究を続けるには何が求められるかを考えるとき、田中さんならばどうおっしゃるか、今でもそれが私の行動指針の一つとなっています。この場を借りて感謝申し上げます。

博士号取得まで結局9年近くかかるとは、私自身を含め、社内の誰も予想しておらず、職場には迷惑をかけ通しでした。いつ終わるとも見通せない中、博士号取得を諦めて本業に専念するよう勧められたこともありましたが、それでも、私の研究内容が将来、同業他社になり強みになると信じて下さったお二人に、この場を借りて感謝を伝えたいと思います。私が研究に時間を割けるよう、上司を説得して下さっていた当時の電子顕微鏡解析チームリーダーである真家信様、分析業務の担当振り分け時に配慮下さった喜多村行典様、どうもありがとうございました。

本研究で行った実験の一部は、社内の専門家に頼ってお願いしたものです。第3章でのICP-AES測定には愛媛ラボの大西順様に、(本文にこそ掲載しませんでした)酸素量定量のNDIR測定には同じく愛媛ラボの買場康宏様に、FIBによる単結晶試料の薄片化には筑波ラボの幸坂崇様に、それぞれご協力いただきました。第4章でのLIBコインセルの充放電

試験と正極シートの XRD 測定については、当時筑波ラボ所属だった東遥介様、および現筑波ラボ所属の高橋照央様にお世話になりました。皆様には本業がお忙しいにもかかわらず快くご助力下さったことを、この場を借りて感謝申し上げたいと思います。また、本研究への協力を快諾いただいた愛媛ラボの宮崎玲治様、三宅義則様、小笠原弘様、および愛媛ラボとの交渉を引き受けて下さった当時の筑波ラボ副所長・高原達夫様にも、この場を借りて感謝申し上げます。

本研究をやり遂げるにあたっては、大塚真弘助教、巽一厳准教授、武藤俊介教授の熱意あるご指導なくしては到底成し得ませんでした。大塚先生には、特に本研究を支える理論計算部分に関して、物理現象の深い理解に基づく的確なご指摘と丁寧なご指導をいただきました。また、私が武藤研究室を訪れた際に気さくに接して下さいしたことも含めて、この場を借りて感謝を申し上げたいと思います。巽先生には、私が学部生～修士課程所属の頃（2004 年～2007 年）に同じ部屋にいらっしゃったこともあり、理論計算用ソフトウェアの使い方から発表資料の作り方、論文の読み方・解釈といったことに至るまで、幅広い内容についてご指導いただきました。研究者としての基礎の多くをご教示いただいたことを、この場を借りて感謝を申し上げます。武藤先生には、私が学部生の頃から今に至るまで、実験・理論・発表といったあらゆる内容に関して、常に本質的なご指摘と熱意のこもったご指導を賜りました。また、私が論文博士コースに入学してから、研究内容に関する指導はもちろんのこと、研究を進める上での議論の重要性や、お世話になった方々に対して感謝の気持ちを持つことなど、研究内容以外の（しかしそれ以上に大切な）事柄に対しても、真摯に、かつ根気よく教育を続けて下さいました。私は必ずしも聞き分けの良い生徒ではありませんでしたが、今ではそうした武藤先生の教えが、自分の確固とした行動規範となりつつあることを実感しています。この場だけで言い表せるものではありませんが、最大限の感謝をお伝えしたいと思います。

最後に、もっとも辛かった時期に応援いただいた方々に、この場を借りて謝意を表します。2016 年の春から夏にかけ、会社を一時休職して研究に専念するよう言われた際、業務外で唯一メールを下されたのが大塚洋子様でした。内容は暑中見舞い兼ラボの近況報告でしたが、温かい気配りがとてもありがたかったです。また、不安に駆られて実家に電話した際に叱咤激励してくれた父と、心配してメールをくれた母にも大いに救われました。好きなことをやり続ける私を見守り続けてくれた両親に、お礼の気持ちを伝えたいと思います。

2020 年 1 月某日 筑波ラボラトリーにて

山本 悠

助成金・共同研究

第 3 章、第 4 章の研究の一部は文部科学省日本学術振興会科学研究補助金・新学術領域研究「ナノ構造情報」（課題番号：25106004）および基盤研究 A（課題番号：26249096）による助成を受けて実施されました。また、第 3 章の研究の一部は国立研究開発法人産業技術総合研究所の秋本順二教授、片岡邦光博士との共同研究として行われました。

補遺 A 多波動力学的電子回折理論とその多相構造への拡張

2.1 節では二波近似条件での動力学的電子回折理論を扱ったが、実際の HARECXS・HARECES 実験においては電子線入射方位を系統反射列に沿って傾けていくため、それら系統反射波が励起された多波励起下での波動場を考える必要がある。この場合、分散方程式 (2.4) 式を行列表示し、固有値問題として取り扱えば、考慮する波の数に依らずに関係する式を書き下せるだけでなく、試料の深さ方向の波を逐次計算する上でも非常に見通しがよくなる。ここではまず、単相中の分散方程式および波動関数を行列表示したのち、この表示法を使ってどのように多相構造へと拡張するのかを示す。

A.1 分散方程式の行列表示

分散方程式(2.4)式を Bloch 波の分枝 j を考慮した形で改めて示す：

$$\sum_g \left[\left\{ K^2 - (\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g})^2 \right\} C_g^{(j)} + \sum_{h \neq g} U_{g-h} C_h^{(j)} \right] = 0 \quad (\text{A.1})$$

この(A.1)式に(2.10)式を代入すると

$$\sum_g \left[\left\{ -\lambda^{(j)2} - 2(\mathbf{K} + \mathbf{g})\mathbf{n} \cdot \lambda^{(j)} + Q_g \right\} C_g^{(j)} + \sum_{h \neq g} U_{g-h} C_h^{(j)} \right] = 0 \quad (\text{A.2})$$

となる。ここで

$$Q_g = -\mathbf{g}(2\mathbf{K} + \mathbf{g}) \quad (\text{A.3})$$

とした。ここで高エネルギー電子を低次晶帯軸に近い結晶方位から入射させる場合、強く回折されるのはほとんどがゼロ次の Laue zone (ZOLZ) に属する原子面であることを利用すると (symmetrical Laue case[93])、高次 Laue zone の影響を無視して $2(\mathbf{K} + \mathbf{g})\mathbf{n} = 2(K_z + g_z) \approx 2K_z$ ($\because g_z = 0$) とできる。また、 $\lambda^{(j)2}$ はごく小さいとして無視すると、(A.2) 式は次のように行列形式で表せる[94]：

$$\begin{aligned} \frac{1}{2K_z} \begin{bmatrix} Q_0 & U_{-g} & U_{-h} & \dots \\ U_g & Q_g & U_{g-h} & \dots \\ U_h & U_{-(g-h)} & Q_h & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0^{(j)} \\ C_g^{(j)} \\ C_h^{(j)} \\ \vdots \end{bmatrix} &= \lambda^{(j)} \begin{bmatrix} C_0^{(j)} \\ C_g^{(j)} \\ C_h^{(j)} \\ \vdots \end{bmatrix} \\ \Rightarrow \mathbf{A} \cdot \mathbf{c}^{(j)} &= \lambda^{(j)} \mathbf{c}^{(j)} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

ここで

$$\frac{1}{2K_z} \begin{bmatrix} Q_0 & U_{-g} & U_{-h} & \dots \\ U_g & Q_g & U_{g-h} & \dots \\ U_h & U_{-(g-h)} & Q_h & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} = \mathbf{A} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{bmatrix} C_0^{(j)} \\ C_g^{(j)} \\ C_h^{(j)} \\ \vdots \end{bmatrix} = \mathbf{c}^{(j)} \quad (\text{A.6})$$

とそれぞれ置いた。ここでさらに列ベクトル $\mathbf{c}^{(j)}$ をすべての分枝 j について束ねた行列を \mathbf{C} とおくと、(A.4)式は次の形にまとめられる：

$$\frac{1}{2K_z} \begin{bmatrix} Q_0 & U_{-g} & U_{-h} & \dots \\ U_g & Q_g & U_{g-h} & \dots \\ U_h & U_{-(g-h)} & Q_h & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0^{(1)} & C_0^{(2)} & C_0^{(3)} & \dots \\ C_g^{(1)} & C_g^{(2)} & C_g^{(3)} & \dots \\ C_h^{(1)} & C_h^{(2)} & C_h^{(3)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} = [\lambda^{(j)}]_D \begin{bmatrix} C_0^{(1)} & C_0^{(2)} & C_0^{(3)} & \dots \\ C_g^{(1)} & C_g^{(2)} & C_g^{(3)} & \dots \\ C_h^{(1)} & C_h^{(2)} & C_h^{(3)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow \mathbf{A} \cdot \mathbf{C} = [\lambda^{(j)}]_D \mathbf{C} \quad (\text{A.7})$$

$[\lambda^{(j)}]_D$ は固有値 $\lambda^{(j)}$ を $(n \times n)$ 行列の対角要素 (j, j) に配した対角行列を表す。 \mathbf{A} の行列要素について、中心対称性のある結晶を考える限りは $U_g = U_{-g}$ であるから、 \mathbf{A} は Hermitian 行列である。また、行列 \mathbf{C} については各列ベクトルが規格直交化されていれば Unitary 行列となり、(A.7)式は固有値問題として解くことができる。 g として考慮する波の数を透過波も含めて n 波としたとき、 \mathbf{A}, \mathbf{C} は共に $(n \times n)$ 行列となり、得られる解は n 個の Bloch 波 $b^{(j)}$ ($j = 1, 2, \dots, n$)で、各 Bloch 波は n 個の平面波の和で表されることになる。

励起振幅 $\alpha^{(j)}$ については、結晶表面での境界条件(2.9)式を行列表示すると

$$\begin{bmatrix} C_0^{(1)} & C_0^{(2)} & C_0^{(3)} & \dots \\ C_g^{(1)} & C_g^{(2)} & C_g^{(3)} & \dots \\ C_h^{(1)} & C_h^{(2)} & C_h^{(3)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha^{(1)} \\ \alpha^{(2)} \\ \alpha^{(3)} \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (\because g_z = 0)$$

$$\Rightarrow \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\alpha} = \mathbf{u} \quad (\text{A.8})$$

となり、次式で与えられる[28,93]：

$$\boldsymbol{\alpha} = \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{u} = \mathbf{C}^\dagger \cdot \mathbf{u} \quad (\text{A.9})$$

A.2 単相中動力学的回折波の行列表示

まずは単相中の波動関数(2.8)式の座標表示を結晶表面の水平成分・垂直成分に分けて $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_t, z$ とし、各項の順番を次式のように並び替える：

$$\psi(\mathbf{r}_t, z) = \sum_j \sum_g \exp[i\{(\mathbf{K}_t + \mathbf{g})\mathbf{r}_t\}] \cdot C_g^{(j)} \cdot \exp[i\{(K_z + \lambda^{(j)})z\}] \cdot \alpha^{(j)} \quad (\text{A.10})$$

回折ベクトル \mathbf{g} については $g_z = 0$ とし、 $\mathbf{g}_t = \mathbf{g}$ と表記した。すると、この(A.10)式は次のように行列表示できる：

$$\begin{aligned}
\psi(\mathbf{r}_t, z) = & \begin{bmatrix} \exp\{i\mathbf{k}_t \mathbf{r}_t\} & \exp\{i(\mathbf{K}_t + \mathbf{g})\mathbf{r}_t\} & \exp\{i(\mathbf{K}_t + \mathbf{h})\mathbf{r}_t\} & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0^{(1)} & C_0^{(2)} & C_0^{(3)} & \dots \\ C_g^{(1)} & C_g^{(2)} & C_g^{(3)} & \dots \\ C_h^{(1)} & C_h^{(2)} & C_h^{(3)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \\
& \cdot \begin{bmatrix} \exp\{i(K_z + \lambda^{(1)})z\} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \exp\{i(K_z + \lambda^{(2)})z\} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \exp\{i(K_z + \lambda^{(3)})z\} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha^{(1)} \\ \alpha^{(2)} \\ \alpha^{(3)} \\ \vdots \end{bmatrix} \\
= & \mathbf{G}_{\text{row}} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{\Gamma}(z) \cdot \boldsymbol{\alpha} \tag{A.11}
\end{aligned}$$

ここで、 \mathbf{G}_{row} の各要素を $(n \times n)$ 行列の対角要素に配して対角行列 \mathbf{G} とすると逆行列 \mathbf{G}^{-1} が存在することになり、行列計算の便宜上都合がよい。よって本論では(A.10)・(A.11)式の形にこだわらず、回折波 \mathbf{g} ごとに Bloch 波を束ねた次式を用いる：

$$\begin{aligned}
\begin{bmatrix} \phi_0(\mathbf{r}_t, z) \\ \phi_g(\mathbf{r}_t, z) \\ \phi_h(\mathbf{r}_t, z) \\ \vdots \end{bmatrix} = & \begin{bmatrix} \exp\{i\mathbf{k}_t \mathbf{r}_t\} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \exp\{i(\mathbf{K}_t + \mathbf{g})\mathbf{r}_t\} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \exp\{i(\mathbf{K}_t + \mathbf{h})\mathbf{r}_t\} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{\Gamma}(z) \cdot \boldsymbol{\alpha} \\
= & \mathbf{G} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{\Gamma}(z) \cdot \boldsymbol{\alpha} \tag{A.12}
\end{aligned}$$

ここで

$$\phi_g(\mathbf{r}_t, z) = \sum_j \alpha^{(j)} C_g^{(j)} \exp [i\{(\mathbf{K}_t + \mathbf{g})\mathbf{r}_t + (K_z + \lambda^{(j)})z\}] \tag{A.13}$$

A.3 多相構造中動力的回折波の行列表示

(A.12)式を基に多相構造中の波動場を表すことを考える。ここではもっとも単純な多相構造モデルとして、[図 A-1](#) に示したような二つの結晶構造相が積層した場合について見ていく。上層に位置する結晶構造相 1 の厚さを $z_1 (= \Delta t_1)$ とすると、(A.12)式と結晶の上表面での境界条件(A.9)式より、相 1 の底部での波動関数は

$$\begin{bmatrix} \phi_0(\mathbf{r}_t, z_1) \\ \phi_g(\mathbf{r}_t, z_1) \\ \vdots \end{bmatrix} = \mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{C}_1 \cdot \mathbf{\Gamma}_1(z_1) \cdot \mathbf{C}_1^{-1} \cdot \mathbf{u} \tag{A.14}$$

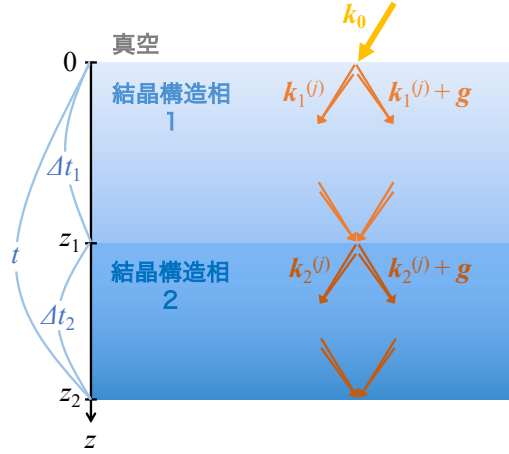
となる。一方、下層に位置する結晶構造相 2 の頂部での波動関数は

$$\begin{bmatrix} \phi_0(\mathbf{r}_t, z_1) \\ \phi_g(\mathbf{r}_t, z_1) \\ \vdots \end{bmatrix} = \mathbf{G}_2 \cdot \mathbf{C}_2 \cdot \mathbf{\Gamma}_2(z_1) \cdot \boldsymbol{\alpha}_2 \tag{A.15}$$

と書ける。(A.14)・(A.15)式の右辺が等しくなることを利用すると、励起振幅 $\boldsymbol{\alpha}_2$ は

(A.14)・(A.15)式に左から $\mathbf{G}_2, \mathbf{C}_2, \mathbf{\Gamma}_2$ の逆行列を順に掛けて

$$\boldsymbol{\alpha}_2 = \mathbf{\Gamma}_2^{-1}(z_1) \cdot \mathbf{C}_2^{-1} \cdot \mathbf{G}_2^{-1} \cdot \mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{C}_1 \cdot \mathbf{\Gamma}_1(z_1) \cdot \mathbf{C}_1^{-1} \cdot \mathbf{u} \tag{A.16}$$



図A-1. 2相が積層した構造をもつ結晶中を伝播する波の様子（二波条件 $j=1,2$ の場合）。

と表すことができる。この(A.16)式を用いれば、相 2 の底部に到達した波を表す波動関数は

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} \phi_0(\mathbf{r}_t, z_2) \\ \phi_g(\mathbf{r}_t, z_2) \\ \vdots \end{bmatrix} &= \mathbf{G}_2 \cdot \mathbf{C}_2 \cdot \mathbf{\Gamma}_2(z_2) \cdot \boldsymbol{\alpha}_2 \\
 &= \mathbf{G}_2 \cdot \mathbf{C}_2 \cdot \mathbf{\Gamma}_2(z_2) \cdot \{ \mathbf{\Gamma}_2^{-1}(z_1) \cdot \mathbf{C}_2^{-1} \cdot \mathbf{G}_2^{-1} \cdot \mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{C}_1 \cdot \mathbf{\Gamma}_1(z_1) \cdot \mathbf{C}_1^{-1} \cdot \mathbf{u} \} \\
 &= \mathbf{G}_2 \cdot \mathbf{C}_2 \cdot \mathbf{\Gamma}_2(\Delta t_2) \cdot \mathbf{C}_2^{-1} \cdot \mathbf{G}_2^{-1} \cdot \mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{C}_1 \cdot \mathbf{\Gamma}_1(\Delta t_1) \cdot \mathbf{C}_1^{-1} \cdot \mathbf{u}
 \end{aligned} \tag{A.17}$$

と表せる。ここで $\mathbf{\Gamma}_n$ は各行列要素の二乗が 1 となる対角行列なので、 $\mathbf{\Gamma}^{-1} = \mathbf{\Gamma}^*$ となり

$$\mathbf{\Gamma}_2(z_2) \cdot \mathbf{\Gamma}_2^{-1}(z_1) = \mathbf{\Gamma}_2(z_2 - z_1) = \mathbf{\Gamma}_2(\Delta t_2) \tag{A.18}$$

と整理できることを利用した[27(p71)]。もしすべての相が同じ結晶構造を持つ場合、

(A.17)式で $\mathbf{G}_k = \mathbf{G}$, $\mathbf{C}_k = \mathbf{C}$, $\mathbf{\Gamma}_k = \mathbf{\Gamma}$ ($k = 1, 2$) と置いて

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} \phi_0(\mathbf{r}_t, z_2) \\ \phi_g(\mathbf{r}_t, z_2) \\ \vdots \end{bmatrix} &= \mathbf{G} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{\Gamma}(\Delta t_2) \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{\Gamma}(\Delta t_1) \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{u} \\
 &= \mathbf{G} \cdot \{ \mathbf{C} \cdot \mathbf{\Gamma}(\Delta t_2) \cdot \mathbf{C}^{-1} \} \cdot \{ \mathbf{C} \cdot \mathbf{\Gamma}(\Delta t_1) \cdot \mathbf{C}^{-1} \} \cdot \mathbf{u} \\
 &= \mathbf{G} \cdot \prod_{k=1}^2 \mathbf{M}(\Delta t_k) \cdot \mathbf{u}
 \end{aligned} \tag{A.19}$$

を得る[50]。式変形の最後で $\mathbf{C} \cdot \mathbf{\Gamma}(\Delta t_k) \cdot \mathbf{C}^{-1} \equiv \mathbf{M}(\Delta t_k)$ とした行列 \mathbf{M} は散乱行列と呼ばれ、各相での波動場を表す \mathbf{M} の積によって、試料の上表面での入射波 \mathbf{u} と深さ z での Bloch 波

$$\begin{bmatrix} \phi_0(\mathbf{r}_t, z) \\ \phi_g(\mathbf{r}_t, z) \\ \vdots \end{bmatrix}$$

を結びつけることができる。

多相構造材料の HARECXS ロッキングカーブを計算する際の波動関数としては(A.19)式が得られていれば十分だが、さらに試料底面での境界条件を適用することで、試料を抜

けた波の振幅・強度を計算することができる。この場合、試料の外へ飛び出した透過波・回折波の係数を T_g とし、これらの波動関数を(A.12)式の形式に則って表すと

$$\begin{bmatrix} T_0 \exp\{i\boldsymbol{\chi}\mathbf{r}\} \\ T_g \exp\{i(\boldsymbol{\chi} + \mathbf{g})\mathbf{r}\} \\ T_h \exp\{i(\boldsymbol{\chi} + \mathbf{h})\mathbf{r}\} \\ \vdots \end{bmatrix} = \exp(i\chi_z z) \cdot \mathbf{G} \cdot \begin{bmatrix} T_0 \\ T_g \\ T_h \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (\text{A.20})$$

となる。(A.19)・(A.20)式が試料の下表面 ($z = t$) で等しいことから、以下の関係が得られる：

$$\begin{bmatrix} T_0 \\ T_g \\ T_h \\ \vdots \end{bmatrix} = \exp(-i\chi_z t) \cdot \prod_{k=1}^n \mathbf{M}(\Delta t_k) \cdot \mathbf{u} \quad (\text{A.21})$$

ここで多相構造は n 相で構成されているとした。

補遺 B 吸収の現象論的取り扱い

分析電子顕微鏡法において考慮すべき主な非弾性散乱過程は内殻電子励起、価電子の集団励起（プラズモン）、熱散漫散乱（TDS）である。このうち、内殻電子励起やプラズモン励起を起こした電子はほぼ前方散乱されるので、弾性散乱電子と同様、動力的回折波として扱うことができる。一方、TDS 電子は透過波・回折波から逸らされ、近似的には運動学的な平面波として結晶中を進行する。弾性散乱波の量はその分だけ減少し、TEM 像では動力的回折効果に起因する各種コントラストが消失するため、TDS は特に TEM 像観察の観点から吸収と呼ばれている[93]。吸収の効果を考慮するには、弾性散乱のみ考慮した場合の分散方程式 ((2.4)式) において結晶ポテンシャル U_g に虚ポテンシャル（吸収ポテンシャル） U'_g を加えることで現象論的に取り入れる方法が簡便である[27(p97),93,94]。つまり、ポテンシャルについては

$$U_g \rightarrow U_g + iU'_g \quad (V_g \rightarrow V_g + iV'_g) \quad (\text{B.1})$$

とし、それによって固有値 $\lambda^{(j)}$ が複素数となる：

$$\lambda^{(j)} = \gamma^{(j)} + i\eta^{(j)} \quad (\text{B.2})$$

この $\eta^{(j)}$ は吸収係数とも呼ばれる。(B.1)・(B.2)式を(A.2)式に代入し、[]内についてのみ書き下すと

$$\{-\gamma^2 - 2K_z\gamma + Q_g - i2\eta(K_z + \gamma)\}C_g + \sum_{h \neq g} U_{g-h}C_h + i\sum_h U'_{g-h}C_h = 0 \quad (\text{B.3})$$

ここでは Bloch 波の分枝を表す (j) は省略してある。この(B.3)式から(A.2)式の[]内で $\lambda^{(j)} \rightarrow \gamma^{(j)}$ としたものを差し引くと虚数項のみが残り

$$\begin{aligned} i\sum_h U'_{g-h}C_h^{(j)} &= i2\eta^{(j)}(K_z + \gamma^{(j)})C_g^{(j)} \\ &\cong i2\eta^{(j)}K_zC_g^{(j)} \quad (\because K_z \gg \gamma^{(j)}) \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

(B.4)式の両辺に左から $C_g^{(j)*}$ を掛け、全ての g について和をとると

$$\sum_{g,h} C_g^{(j)*} U'_{g-h} C_h^{(j)} = 2\eta^{(j)} K_z \sum_g C_g^{(j)*} C_g^{(j)} \quad (\text{B.5})$$

となる。 $\sum_g C_g^{(j)*} C_g^{(j)} = 1$ より、 $\eta^{(j)}$ は次のように求まる：

$$\begin{aligned} \eta^{(j)} &= \frac{1}{2K_z} \sum_{g,h} C_g^{(j)*} U'_{g-h} C_h^{(j)} \\ &= \frac{1}{2K_z} \begin{bmatrix} C_0^{(j)*} & C_g^{(j)*} & \cdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U'_0 & U'_{-g} & \cdots \\ U'_g & U'_0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0^{(j)} \\ C_g^{(j)} \\ \vdots \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

一般的には U'_g を U_g の 1/10～1/20 と置くことで、精度よく吸収の効果を取り入れることができる。(2.10)・(B.2)式を踏まえると、入射電子の波動関数を表す(2.8)式は試料厚さ方向

の減衰項を含んだ次の形に修正される：

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_j \alpha^{(j)} \sum_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}}^{(j)} \exp \left[i \{ (\mathbf{K} + \gamma^{(j)} \mathbf{n}) + \mathbf{g} \} \mathbf{r} \right] \cdot \exp(-\eta^{(j)} z) \quad (\text{B.7})$$

この(B.7)式の座標表示を $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_t, z$ とし、かつ $g_z = 0$ として行列表示すると、(A.12)式と同じ

$\left\langle \begin{bmatrix} \phi_0(\mathbf{r}_t, z) \\ \phi_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}_t, z) \\ \vdots \end{bmatrix} \right\rangle = \mathbf{G} \mathbf{C} \mathbf{\Gamma}(z) \boldsymbol{\alpha}$ と表せる。ただし、 $\mathbf{\Gamma}(z)$ に減衰項が追加され

$$\mathbf{\Gamma}(z) = \begin{bmatrix} \exp \{ i (K_z + \gamma^{(1)}) z \} \exp(-\eta^{(1)} z) & 0 & \cdots \\ 0 & \exp \{ i (K_z + \gamma^{(2)}) z \} \exp(-\eta^{(2)} z) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (\text{B.8})$$

と修正されている点に注意する。

補遺 C 非弾性散乱断面積についての補足事項

C.1 導出過程

2.5.1 節で出てきた非弾性散乱断面積(2.17)式を(2.18)・(2.20)・(2.21)・(2.23)式を踏まえて展開すると、次のように書ける[37]：

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} &\propto \sum_{i,f} \langle \psi_f | \langle a_f | e^{iQ\tau} | a_i \rangle | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \langle a_i | e^{-iQ'\tau} | a_f \rangle | \psi_f \rangle \delta(E + E_i - E_f) \\
 &= \sum_{jj' ll'} \sum_{gg' hh'} \left[D_0^{(l)} e^{-i\lambda^{(l)*} t} D_h^{(l)*} e^{i(k^{(l)*} + h)r} \right]^* \left[C_0^{(j)*} C_g^{(j)} e^{i(k^{(j)} + g)r} \right] \\
 &\quad \cdot \left[C_0^{(j')*} C_{g'}^{(j')} e^{i(k^{(j')} + g')r} \right]^* \left[D_0^{(l')} e^{-i\lambda^{(l')*} t} D_{h'}^{(l')*} e^{i(k^{(l')*} + h')r} \right] \cdot \frac{S(Q, Q', E)}{Q^2 Q'^2} \\
 &= \sum_{jj' ll'} \sum_{gg' hh'} \left[D_0^{(l)*} D_h^{(l)} C_0^{(j)*} C_g^{(j)} \cdot e^{i\lambda^{(l)} t} \cdot e^{i\{(k^{(j)} + g) - (k^{(l)} + h)\}r} \right] \\
 &\quad \cdot \left[C_0^{(j')*} C_{g'}^{(j')*} D_0^{(l')} D_{h'}^{(l')} \cdot e^{-i\lambda^{(l')} t} \cdot e^{-i\{(k^{(j')*} + g') - (k^{(l')*} + h')\}r} \right] \cdot \frac{S(Q, Q', E)}{Q^2 Q'^2} \\
 &= \sum_{jj' ll'} \sum_{gg' hh'} \left[D_0^{(l)*} D_h^{(l)} C_0^{(j)*} C_g^{(j)} C_0^{(j')} C_{g'}^{(j')*} D_0^{(l')} D_{h'}^{(l')*} \right] \\
 &\quad \cdot e^{i(\lambda^{(l)} - \lambda^{(l')*})t} \cdot e^{i\{(k^{(j)} + g) - (k^{(l)} + h)\}r} \cdot e^{-i\{(k^{(j')*} + g') - (k^{(l')*} + h')\}r} \cdot \frac{S(Q, Q', E)}{Q^2 Q'^2} \\
 &= \sum_{jj' ll'} \sum_{gg' hh'} \left[Y_{gg' hh'}^{(jj' ll')} \right] \cdot e^{i(\lambda^{(l)} - \lambda^{(l')*})t} \cdot e^{i(Q - Q')r} \cdot \frac{S(Q, Q', E)}{Q^2 Q'^2} \quad (C.1)
 \end{aligned}$$

(C.1)式中の $e^{i(Q - Q')r}$ については r が試料中の原子位置 $\mathbf{a} = \mathbf{R} + \mathbf{u}$ と等しい場合についてののみ考えればよい。ここで \mathbf{R} は格子ベクトル、 \mathbf{u} は基本ベクトル（単位胞中の原子の相対座標）をそれぞれ表すので

$$e^{i(Q - Q')r} \rightarrow \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{a}} e^{i(Q - Q')\mathbf{a}} = \left[\frac{1}{N_R} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(Q - Q')\mathbf{R}} \right] \left[\frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{u}} e^{i(Q - Q')\mathbf{u}} \right] \quad (C.2)$$

N は試料中の全元素数を表し、 N_R, N_u はそれぞれ試料中の単位胞の数、単位胞中の原子数を表す。ここで $\mathbf{Q} - \mathbf{Q}'$ について次のように置く：

$$\mathbf{Q} - \mathbf{Q}' = \Lambda \mathbf{n} + \mathbf{G} \quad (C.3)$$

$$\Lambda = (\lambda^{(j)} - \lambda^{(j')*}) - (\lambda^{(l)} - \lambda^{(l')*}) \quad (C.4)$$

$$\mathbf{G} = \mathbf{g} - \mathbf{g}' - \mathbf{h} + \mathbf{h}' \quad (C.5)$$

$\exp(i\mathbf{G}\mathbf{R}) = 1$ なので、(C.2)式の右辺第一項は次のように書ける：

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{N_R} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(Q - Q')\mathbf{R}} &= \frac{1}{N_z} \sum_z e^{i\Lambda z} \quad (\because \mathbf{nR} = z) \\
 &\sim \frac{1}{N_z} \int_0^t e^{i\Lambda z} dz = \frac{1}{N_z} \frac{e^{i\Lambda t} - 1}{i\Lambda} \\
 &= \frac{1}{N_z} \frac{1}{i\Lambda} [\cos(\Lambda t) + \cos(\pi) + i\{\sin(\Lambda t) + \sin(\pi)\}] \\
 &= \frac{1}{N_z} \frac{2}{i\Lambda} \left[\cos\left(\frac{\Lambda t + \pi}{2}\right) \cos\left(\frac{\Lambda t - \pi}{2}\right) + i \left\{ \sin\left(\frac{\Lambda t + \pi}{2}\right) \cos\left(\frac{\Lambda t - \pi}{2}\right) \right\} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{N_z} \frac{2}{i\Lambda} \left[\left\{ -\sin\left(\Lambda \frac{t}{2}\right) + i\cos\left(\Lambda \frac{t}{2}\right) \right\} \sin\left(\Lambda \frac{t}{2}\right) \right] \\
&= \frac{1}{N_z} \frac{t}{\Lambda \frac{t}{2}} \left[\left\{ \cos\left(\Lambda \frac{t}{2}\right) + i\sin\left(\Lambda \frac{t}{2}\right) \right\} \sin\left(\Lambda \frac{t}{2}\right) \right] \\
&= \exp\left[i\Lambda \frac{t}{2}\right] \frac{\sin\left(\Lambda \frac{t}{2}\right)}{\Lambda \frac{t}{2}} \quad (\because N_z \sim t) \\
&= \exp\left[i\Lambda \frac{t}{2}\right] \text{sinc}\left(\Lambda \frac{t}{2}\right)
\end{aligned} \tag{C.6}$$

(C.6)式を踏まえて(C.1)式を改めると

$$\frac{\partial^2 \sigma_{site}}{\partial E \partial \Omega} \propto \frac{1}{N_u} \sum_{\mathbf{u} \in \text{site}} \sum_{jj' ll'} Y_{gg' hh'}^{(jj' ll')} \cdot T^{(jj' ll')}(t) \cdot e^{i(\mathbf{Q}-\mathbf{Q}')\mathbf{u}} \cdot \frac{S_{\mathbf{u}}(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}', E)}{Q^2 Q'^2} \tag{C.7}$$

$$T^{(jj' ll')}(t) = e^{i\left(\left(\lambda^{(j)} - \lambda^{(j')*}\right) + \left(\lambda^{(l)} - \lambda^{(l')*}\right)\right) \frac{t}{2}} \cdot \text{sinc}\left(\Lambda \frac{t}{2}\right) \tag{C.8}$$

MDFF: $S_{\mathbf{u}}(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}', E)$ (原子 \mathbf{u} ごとに和をとることに注意) とその前の指数項 $e^{i(\mathbf{Q}-\mathbf{Q}')\mathbf{u}}$ は構造因子として作用し、サイト選択性の起源となる項である (次節参照)。

吸収の効果を取り入れるには、(C.7)式で $\lambda^{(j)} \rightarrow \gamma^{(j)} + i\eta^{(j)}$ (\because (B.2)式) と変換すればよい [41] ($\eta^{(j)}$ の導出は補遺 B を参照)。この場合、厚さ依存関数 $T^{(jj' ll')}(t)$ は次の形に修正される:

$$T^{(jj' ll')}(t) = e^{i\left(\left(\gamma^{(j)} - \gamma^{(j')}\right) + \left(\gamma^{(l)} - \gamma^{(l')}\right)\right) \frac{t}{2}} \cdot e^{-\left\{\left(\eta^{(j)} + \eta^{(j')}\right) + \left(\eta^{(l)} + \eta^{(l')}\right)\right\} \frac{t}{2}} \cdot \text{sinc}\left(\Lambda \frac{t}{2} + i\delta\eta \frac{t}{2}\right) \tag{C.9}$$

$$\delta\eta = \left(\eta^{(j)} + \eta^{(j')}\right) - \left(\eta^{(l)} + \eta^{(l')}\right) \tag{C.10}$$

$$\begin{aligned}
\text{sinc}\left(\Lambda \frac{t}{2} + i\delta\eta \frac{t}{2}\right) &= \frac{\sin\left(\Lambda \frac{t}{2}\right) \cos\left(i\delta\eta \frac{t}{2}\right) + \cos\left(\Lambda \frac{t}{2}\right) \sin\left(i\delta\eta \frac{t}{2}\right)}{\Lambda \frac{t}{2} + i\delta\eta \frac{t}{2}} \\
&= \frac{\cosh\left(\delta\eta \frac{t}{2}\right) \sin\left(\Lambda \frac{t}{2}\right) + i \sinh\left(\delta\eta \frac{t}{2}\right) \cos\left(\Lambda \frac{t}{2}\right)}{\Lambda \frac{t}{2} + i\delta\eta \frac{t}{2}}
\end{aligned} \tag{C.11}$$

C.2 電子チャネルリング効果の散乱角度・試料厚さ依存性

ここでは(C.7)式を二波近似下で計算し、電子チャネルリング効果による原子サイト選択性の振る舞いを少し詳しく見ていく。2.1 節でも見たように、二波近似では入射波の波動関数(2.7)式は解析的に導くことができ、

$$C_0^{(1)} = -C_g^{(2)} = \alpha^{(1)} = \sin \frac{\beta}{2} \tag{C.12a}$$

$$C_g^{(1)} = C_0^{(2)} = \alpha^{(2)} = \cos \frac{\beta}{2} \tag{C.12b}$$

$$\lambda^{(j)} = \frac{s}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{s^2 + \frac{U_g^2}{K^2 \cos^2 \theta_B}} = \frac{s}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}} \quad (j = 1, 2) \tag{C.13}$$

$$\eta^{(j)} = \frac{1}{2K_z} \sum_{\mathbf{g}, \mathbf{h}} C_{\mathbf{g}}^{(j)*} U'_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} C_{\mathbf{h}}^{(j)} \quad (\text{C.14})$$

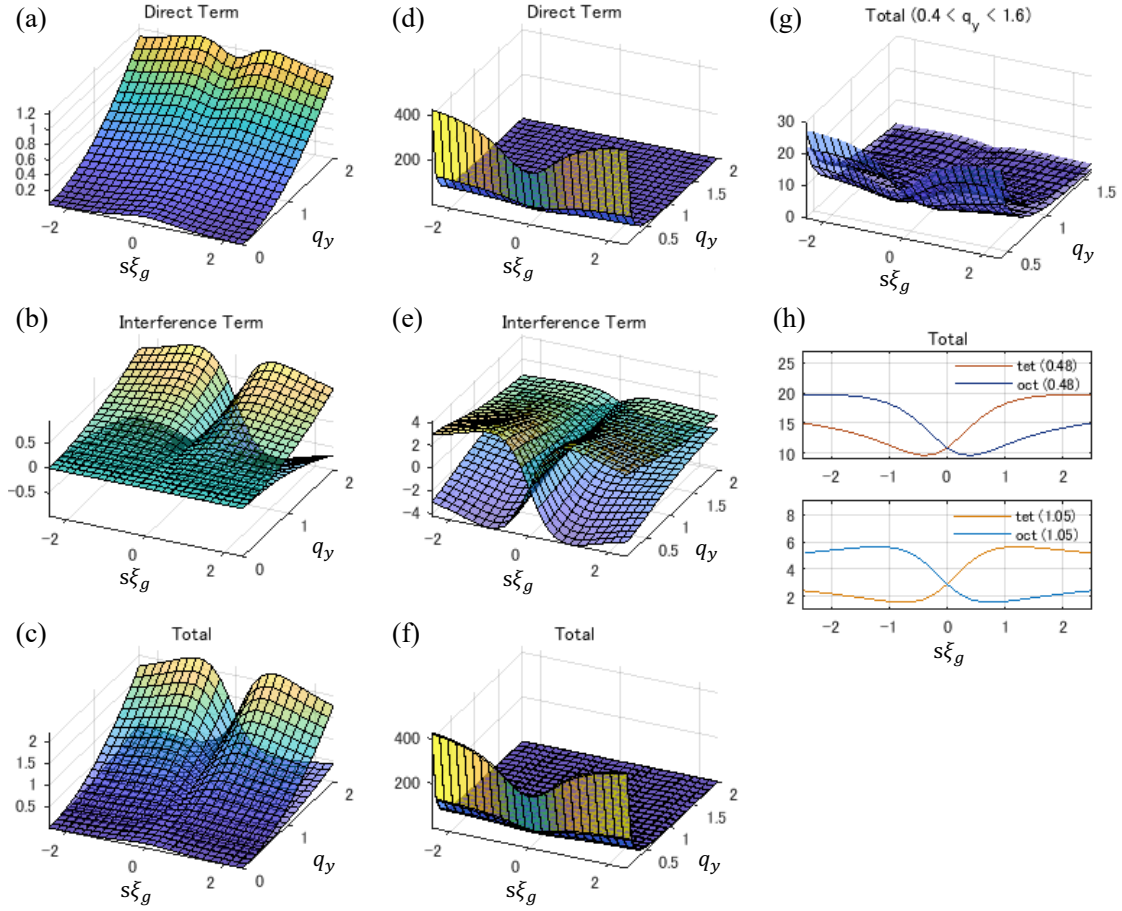
である ($\lambda^{(j)}$ の導出については文献[29]を参照)。図 2-4 に示した実験配置の場合、入射波と出射波の境界条件が等しくなり、 $C_{\mathbf{g}}^{(j)} = D_{\mathbf{g}}^{(j)}$ ($\mathbf{g} = \mathbf{0}, \mathbf{g}, j = 1, 2$)とできる。(C.7)式中の MDFF については(2.29)式 of 双極子近似が成り立つとした。また、 $\Lambda \ll |\mathbf{G}|$ より $e^{i(\mathbf{Q}-\mathbf{Q}')\cdot\mathbf{u}} \cong e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}}$ とし、MDFF についても分枝成分 $\lambda^{(j)}$ を省略して $S_{\mathbf{u}}(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}', E) \cong S_{\mathbf{u}}(\mathbf{q} + \mathbf{g} - \mathbf{h}, \mathbf{q} + \mathbf{g}' - \mathbf{h}', E)$ とした (これらの近似の妥当性は近似を用いない場合の第一原理計算結果[21]との一致から確認済み)。実際にスピネル構造の 4 面体サイト・8 面体サイトそれぞれについて、 $\mathbf{g} = (400)$ として構造因子 $\sum_{\mathbf{u}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}} \frac{S_{\mathbf{u}}(\mathbf{q} + \mathbf{g} - \mathbf{h}, \mathbf{q} + \mathbf{g}' - \mathbf{h}', E)}{Q^2 Q'^2}$ を計算してみると、 $(\mathbf{g} - \mathbf{h}, \mathbf{g}' - \mathbf{h}') = (-\mathbf{g}, \mathbf{0}), (\mathbf{0}, -\mathbf{g}), (\mathbf{0}, \mathbf{g}), (\mathbf{g}, \mathbf{0})$ のとき、すなわち MDFF が $S(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{g}, E)$ 、もしくは $S(\mathbf{q}, \mathbf{q} - \mathbf{g}, E)$ となる場合に両サイト間で符号が逆転することが分かった。

(C.12)-(C.14)式を(C.7)式に代入し、サイト選択性が現れる項 ($Y_{\mathbf{g}\mathbf{g}'\mathbf{h}\mathbf{h}'}^{(jj'lt')} \rightarrow Y_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{(jj')}$ と構造因子)のみあらわに書き下すと、次のようになる：

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma_{\text{site}}}{\partial E \partial \Omega} \propto \sigma_{\pm} & \left(-\cos^7 \frac{\beta}{2} \sin \frac{\beta}{2} - \cos^5 \frac{\beta}{2} \sin^3 \frac{\beta}{2} + \cos^3 \frac{\beta}{2} \sin^5 \frac{\beta}{2} + \cos \frac{\beta}{2} \sin^7 \frac{\beta}{2} \right) \\ & \cdot \left\{ \frac{\mathbf{q}(\mathbf{q}+\mathbf{g})}{q^2(\mathbf{q}+\mathbf{g})^2} + \frac{\mathbf{q}(\mathbf{q}-\mathbf{g})}{q^2(\mathbf{q}-\mathbf{g})^2} \right\} + [\text{site independent term}] \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

ここで σ_{\pm} は 4 面体サイトのときに-1、8 面体サイトのときに 1 をとる (8 面体サイト数は 4 面体サイト数の倍だが、ここでは純粋にサイト選択性を比べるために絶対値を等しくとった)。また、図 2-4 の実験配置では $j = j'$ となるような分枝内遷移 (Intra-branch transition) に相当する波同士のみが強い干渉を起こし (このとき $T^{(jj')} = 1$)、 $j \neq j'$ となるような分枝間遷移 (Inter-branch transition) の波は互いに打ち消しあって強い干渉を起こさないの [39]、 $Y_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{(jj')}$ や後で考慮する $T^{(jj')}(t)$ の分枝 jj' についての和は $(j, j') = (1, 1), (2, 2)$ の 2 パターンのみを考慮した。

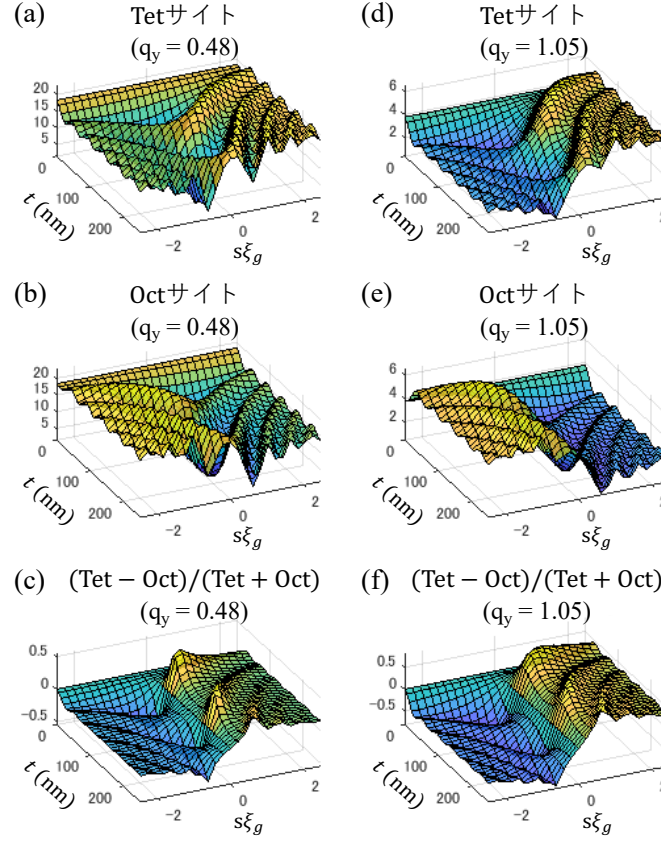
(C.15)式から q^{-4} の減衰項を除いた場合の回折条件 $s\xi_{\mathbf{g}}$ および散乱角度 q_y 依存性を三次元プロットしたのが図 C-1 (a)-(c)である。[site independent term]を表す (a)直積項は 4 面体サイト・8 面体サイト共に $s\xi_{\mathbf{g}} = 0$ を挟んで左右対称となり、両者に差はない (図では完全に重なっている)。それに対してサイト依存性のある (b)干渉項では q_y の値が大きくなるほど 4 面体サイトと 8 面体サイトの信号強度の差が広がっていく様子がうかがえる。この傾向は直積項・干渉項の和 (c)でも同じである。(d)-(f)では減衰項 q^{-4} も含めた場合を示す。特に (d)では q_y に従ってスペクトル強度が急激に減衰しているが、直積項・干渉項の和 (f)の一部を抜き出した (g)や、(g)において q_y を固定した (h)からは散乱角度が off-axis になるほどサイト選択性が強調される傾向が保たれていることがわかる。



図C-1. 非弾性散乱断面積（厚さ依存項除く）の回折条件 $s\xi_g$ ・散乱角度 q_y 依存性。
(a)-(c)減衰項を含めない場合、(d)-(f)含めた場合。(g) (f)の一部の範囲の拡大図、
(h) (g)で散乱角度 $q_y=0.48, 1.05$ のとき。

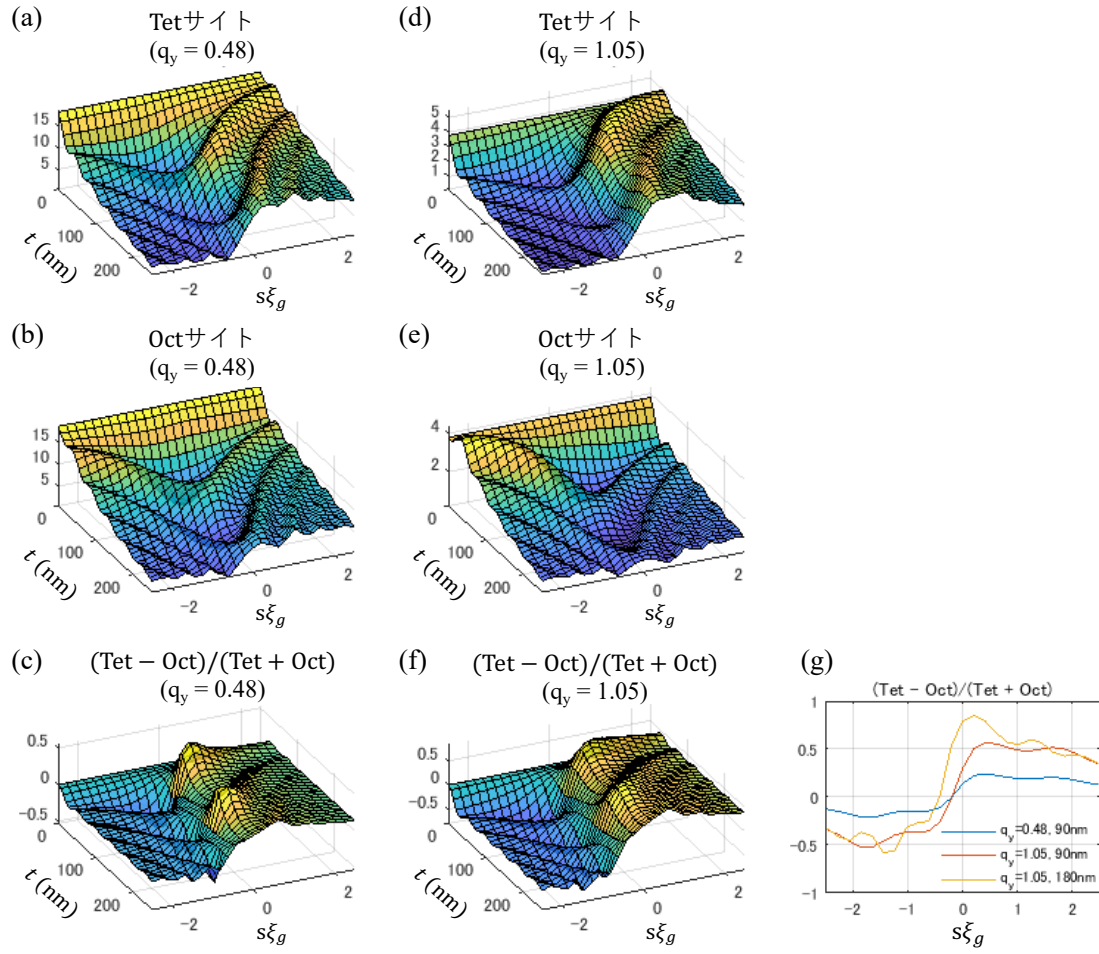
次に厚さ依存関数 $T^{(jj')}(t)$ も含んだ(C.7)式を計算し、 $\sigma_{tet}, \sigma_{oct}$ が試料厚さの変化に対してどのように振る舞うかを調べた。まずは吸収を含まない（つまり $T^{(jj')}(t)$ として(C.8)式を用いた）場合の $\sigma_{tet}, \sigma_{oct}$ を回折条件 $s\xi_g$ および試料厚さ t の関数として三次元プロットしたのが図C-2である。 σ_{tet} ((a),(d))・ σ_{oct} ((b),(e))共に厚さ方向に振動しているが、この周期は消衰距離とは異なることに注意が必要である。(c),(f)は σ_{tet} と σ_{oct} の差をプロットしたものである。これらはいずれも $s\xi_g = 0$ を挟んで強度が対称的に逆転する振る舞いを示している。また、 q_y が大きいほどサイト選択性が強まる傾向もうかがえる。

次に吸収を含んだ（つまり $T^{(jj')}(t)$ として(C.9)式を用いた）場合の $\sigma_{tet}, \sigma_{oct}$ の $s\xi_g$ および t 依存性を図C-3に示す。このときの吸収係数(B.6)式の非弾性散乱ポテンシャルは現象論的に $U'_g = U_g/20$ とした。ここで特に σ_{oct} ((b),(e))に着目すると、吸収なしの場合と比べてサイト依存性が弱まっていることが分かる。これは原子密度の大きい8面体サイト原子面



図C-2. 非弾性散乱断面積の回折条件 $s\xi_g$ ・試料厚さ t 依存性（吸収なしの場合）．
(a)-(c) $q_y=0.48$ のとき、(d)-(f) $q_y=1.05$ のとき．

では吸収の効果が顕著なため、結果として(c),(f)に見られるように $s\xi_g = 0$ でも σ_{tet} が大きい、非対称的な振る舞いに帰結している。(c),(f)で散乱角度 q_y および試料厚さ t を固定したときの断面が(g)である。これらを見比べると、サイト選択性は q_y だけでなく、試料厚さにも依存することが分かる。ただし、価電子励起の非弾性散乱平均自由行程は内殻電子励起の場合よりも格段に短いため、厚い試料では多重散乱によってピーク／バックグラウンド比が小さくなったり、内殻励起後の価電子励起によって ELNES 強度が膨れ上がったりする[61(p62)]。そのため、第一 Born 近似に基づく(C.7)式で ELNES 強度を見積もるためには、あくまで全非弾性散乱過程（実際はほとんどが価電子励起）の平均自由行程 λ 以下の厚さ（ $t/\lambda < 1$ ）の領域で実験を行うのが望ましい。



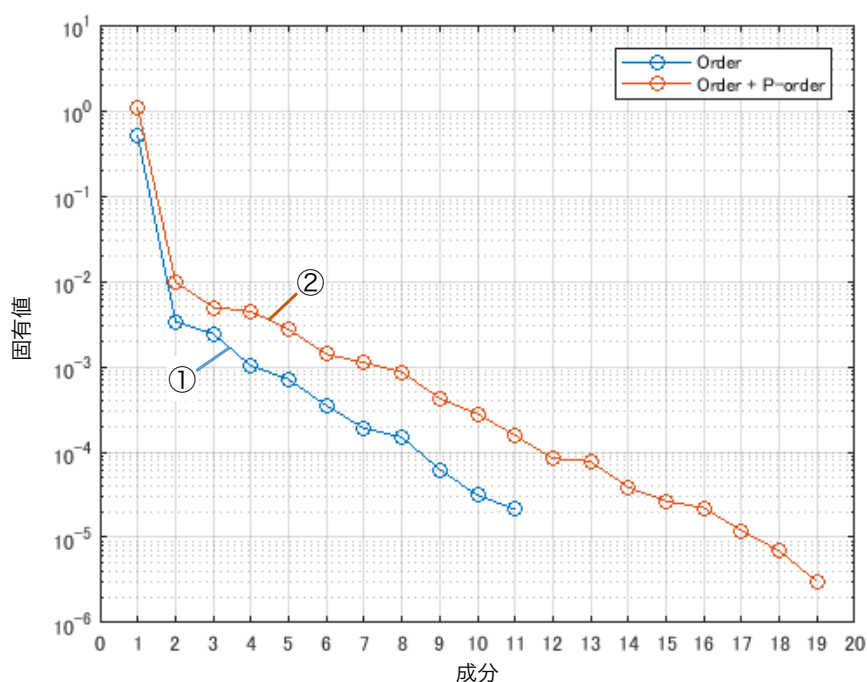
図C-3. 非弾性散乱断面積の回折条件 $s\xi_g$ ・試料厚さ t 依存性（吸収ありの場合）．
(a)-(c) $q_y=0.48$ のとき、(d)-(f) $q_y=1.05$ のとき．(g) (c),(f)で散乱角度・試料厚さを固定したときの回折条件依存性．

補遺 D 第 4 章の補足事項

D.1 主成分分析による HARECXs ロッキングカーブの主成分数の見積もり

実測ロッキングカーブに含まれる主要なカーブ形状の数を見積もり、フィッティングに必要な理論カーブ数を判断するため、複数の領域で取得したロッキングカーブについて主成分分析 (PCA) を行った。対象データは①層状岩塩構造相 (O 相) の理論カーブとの比較から O 相を含むとみられたロッキングカーブ 11 本、②それに部分規則層状岩塩構造 (P 相) の理論カーブとの比較から P 相を含むとみられたロッキングカーブ 8 本を加えた 19 本の 2 グループである。中心化处理[72]を施した PCA の結果、①については 11 成分、②については 19 成分が得られ、それらの固有値をプロットした Scree plot が図 D-1、得られたローディングのうち固有値の大きい 11 成分を示したものが図 D-2 である。Scree plot ではどちらのグループでも第 1 成分(PC1)のみ大きな固有値を示していることがわかる。PC1 のローディングを両グループで比べると、どちらも $-3 \leq 2K_t/g_{003} \leq 3$ の範囲にピークを 1 つだけ持つという特徴が共通しており、P 相を含むとみられたロッキングカーブを増やしても、カーブ形状はほぼこの 1 成分で説明できることがわかる。

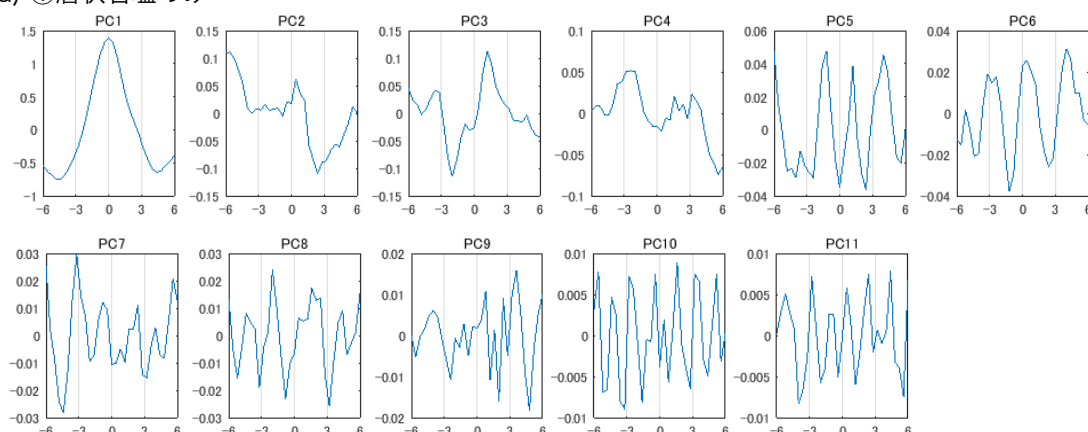
図 D-2(a),(b)の PC2,3 のローディングを見ると、いずれも左右非対称な形状を示していることがわかる。ローディングは純粋に数学的な手続きによって得られるため、その形状を



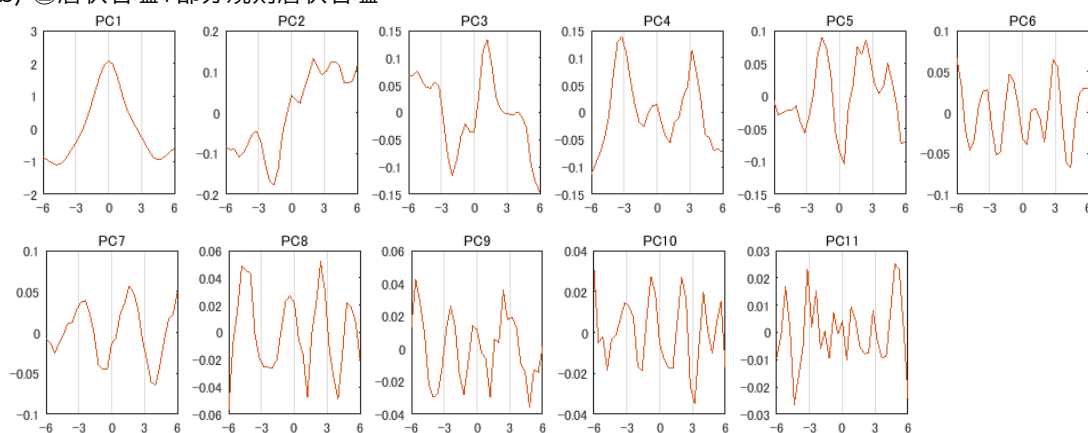
図D-1. ロッキングカーブのPCAで得られた成分の固有値を降順に並べたもの (Scree Plot) .

物理的に解釈することはできないが、ロッキングカーブは基本的には左右対称であり、その性質はローディングにも保たれるので、非対称なローディングはノイズ成分と見なせる。一方、②の PC4 のローディング形状は $0g_{003}$ 位置に小さなピークと $\pm 3g_{003}$ 位置に大きなピークを持った左右対称な形状を示しており、ノイズ成分ではないことが伺える。また、①にはこの特徴に合致するローディングが見つからないことから、PC4 は P 相を含むとみられたロッキングカーブに由来して増えた成分であることが分かる。このことから、部分規則層状相から取得したロッキングカーブの特徴としては固有値の小さい成分が 1 つ増えただけであり、実験精度の範囲内では、P 相として規則度を固定した理論カーブを 1 つ足せば実測カーブフィッティングには十分であることが確認された。

(a) ①層状岩塩のみ



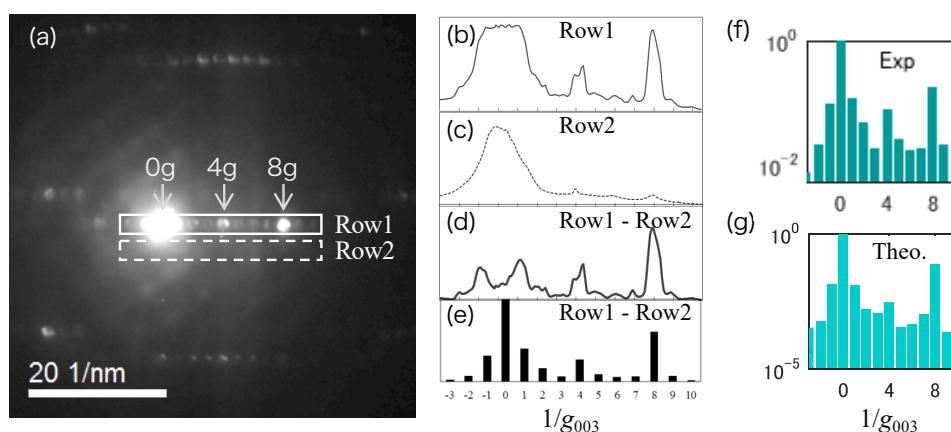
(b) ②層状岩塩+部分規則層状岩塩



図D-2. (a)規則層状岩塩構造のみ含む領域で取得したロッキングカーブ（計11本）、(b) 規則層状岩塩構造・部分規則層状岩塩を含む領域で取得したロッキングカーブ（計19本）それぞれに対するPCAで得られた成分1-11のローディング（横軸は全て電子線入射方位, $2K_t/g_{003}$ ）。

D.2 電子回折強度計算による HARECXS 解析結果の妥当性確認

α -NaFeO₂型の層状岩塩構造をもつ NCA の00 l 反射の相対強度を図 D-3(a)-(e)の順番で求めた。(a)は図 4-3(a)中の円 1 の領域において8 g_{003} の Bragg 条件で取得した電子回折図形である。ここで図中の Row1 の強度(b)から Row2 の強度(c)を差し引くことで、近似的に Row1 内の非弾性散乱強度を差し引いたものが(d)である。これに透過波に相当する飽和強度を加えて(e)とし、(f)で縦軸を対数表示とした。(g)は 4.3.3 節での O+P+D 並列相構造モデルを仮定し、相割合 $w_O:w_P:w_D = 30:40:30$ としたときの回折強度を(A.21)式で計算した理論値である。これら(f)と(g)では共に $\pm 2g_{003}, 8g_{003}$ の他に $4g_{003}$ 強度が強く励起されているが、これは異なる相割合での電子回折強度計算では得られない特徴であった。この結果から、HARECXS 解析の妥当性が定性的にはあるが裏付けられたとした。



図D-3. (a)-(e) NCAの00反射強度の導出. (f),(g)理論計算との比較. 理論計算ではO+P+D並列相構造モデル ($w_O:w_P:w_D = 3:4:3$) を仮定.

参考文献

第1章

- [1] 進藤大輔, 及川哲夫, 材料評価のための分析電子顕微鏡法, 共立出版 (1999)
- [2] 松村晶, 島田幹夫, 日本結晶学会誌 **47** (2005) 55-60
- [3] 松村晶, 金属ナノ組織解析法 (宝野和博, 弘津禎彦編), アグネ技術センター (2006) 175-190
- [4] J. Taftø, J. C. H. Spence, Ultramicroscopy **9** (1982) 243-248
- [5] J. C. H. Spence, J. Taftø, J. Microsc. **130** (1983) 147-154
- [6] D. Shindo, M. Hirabayashi, T. Kawabata, M. Kikuchi, J. Electron Microsc. **35**(4) (1986) 409-414
- [7] I. P. Jones, Adv. Imaging Electron Phys. **125** (2002) 63-117
- [8] J. Taftø, O. L. Krivanek, Phys. Rev. Lett. **48** (1982) 560-563
- [9] S. Arai, S. Muto, T. Sasaki, K. Tatsumi, Y. Ukyo, K. Kuroda, H. Saka, Solid State Commun. **135** (2005) 664-667
- [10]* K. Tatsumi, S. Muto, Y. Yamamoto, H. Ikeno, S. Yoshioka, I. Tanaka, Ultramicroscopy **106** (2006) 1019-1023
- [11] W. Nüchter, W. Sigle, Phil. Mag. A **71** (1995) 165-186
- [12] 西田育生, 巽一蔵, 武藤俊介, まてりあ **48** (2009) 636
- [13] K. Tatsumi, S. Muto, I. Nishida, J. Rusz, Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 201911
- [14] N. J. Zaluzec, Microsc. Microanal. **11** (Suppl. 2) (2005) 718-719
- [15] N. J. Zaluzec, Microsc. Microanal. **18** (Suppl. 2) (2012) 678-679
- [16] T. Soeda, S. Matsumura, C. Kinoshita, N. J. Zaluzec, J. Nucl. Mater. **283-287** (2000) 952-956
- [17] K. Yasuda, T. Yamamoto, M. Shimada, S. Matsumura, Y. Chimi, N. Ishikawa, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **250** (2006) 238-244
- [18] T. Morimura, M. Hasaka, Micron **36** (2005) 429-435
- [19] T. Morimura, M. Hasaka, Ultramicroscopy **106** (2006) 553-560
- [20] K. Tatsumi, S. Muto, Condens. Matt. **21** (2009) 104213
- [21] K. Tatsumi, S. Muto, J. Rusz, Microsc. Microanal. **19** (2013) 1586-1594
- [22]* Y. Yamamoto, K. Tatsumi, S. Muto, Mater. Trans. **48** (2007) 2590-2594
- [23] 小久見善八, リチウム二次電池, オーム社 (2008)
- [24] D.P. Abraham, R.D. Twisten, M. Balasubramanian, J. Kropf, D. Fischer, J. McBreen, I. Petrov, K. Amine, J. Electrochem. Soc. **150** (2003) A1450-A1456
- [25] S. Muto, Y. Sasano, K. Tatsumi, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi, Y. Ukyo, J. Electrochem. Soc. **156** (2009) A371-A377
- [26] K.-W. Nam, S.-M. Bak, E. Hu, X. Yu, Y. Zhou, X. Wang, L. Wu, Y. Zhu, K.-Y. Chung, X.-Q. Yang, Adv. Funct. Mater. **23** (2013) 1047-1063

第2章

- [27] L.-M. Peng, S.L. Dudarev, M.J. Whelan, High-Energy Electron Diffraction and Microscopy, Oxford University Press (2004)
- [28] P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths (1965)
- [29] 今野豊彦, 物質からの回折と結像, 共立出版 (2003)
- [30] C. J. Rossouw, P. R. Miller, Amer. Mineral. **84** (1999) 965-969
- [31] M.P. Oxley, L.J. Allen, J. Appl. Cryst. **36** (2003) 940-943

- [32] H. Maekawa, S. Kato, K. Kawamura, T. Yokokawa, *American Mineralogist* **82** (1997) 1125-1132
- [33] S. Muto, R.C. Puetter and K. Tatsumi, *J. Electron Microscopy* **55** (2006) 215-223
- [34] S. Muto, K. Tatsumi, R.C. Puetter, T. Yoshida, Y. Yamamoto, Y. Sasano, J. *Electron Microscopy* **55** (2006) 225-230
- [35] Y. Sasano, S. Muto, *J. Electron Microscopy* **57** (2008) 149-158
- [36]* Y. Yamamoto, K. Kataoka, J. Akimoto, K. Tatsumi, T. Kousaka, J. Ohnishi, T. Takahashi, S. Muto, *Microscopy* **65** (2016) 253-262
- [37] P. Schattschneider, M. Nelhiebel, M. Schenner, W. Grogger, F. Hofer, J. *Microsc.* **183** (1996) 18-26
- [38] H. Kohl, H. Rose, *Adv. Electron. Electron Phys.* **65** (1985) 173-227
- [39] P. Schattschneider, B. Jouffrey, M. Nelhiebel, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 3861-3868
- [40] エリ・デ・ランダウ, イェ・エム・リフシッツ, 量子力学 (改訂新版) 1, 東京図書 (1983)
- [41] J. Ruzs, S. Rubino, P. Schattschneider, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 214425
- [42] 武藤俊介, J. Ruzs, *顕微鏡*, **52** (2017) 82-89
- [43] D. K. Saldin, P. Rez, *Phil. Mag. B* **55** (1987) 481-489
- [44] R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 3rd Edition, Springer (2011)
- [45] S. Muto, M. Ohtsuka, *Prog. Cryst. Grow. Char. Mater.* **63** (2017) 40-61
- [46] L. J. Allen, S. D. Findlay, Lecture notes for Kavli Summer School on Electron Microscopy 2006, Available online at <http://muller.research.engineering.cornell.edu/sites/WEELS/summer06/>
- [47] L. J. Allen, T. W. Josefsson, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 3184-3198
- [48] M. Ohtsuka, T. Yamazaki, Y. Kotaka, H. Fujisawa, M. Shimizu, K. Honda, I. Hashimoto, K. Watanabe, *Acta Cryst. A* **69** (2013) 289-296
- [49] M.P. Oxley, L.J. Allen, *Acta Cryst. A* **56** (2000) 470-490
- [50]* Y. Yamamoto, M. Ohtsuka, Y. Azuma, T. Takahashi, S. Muto, *J. Power Sources* **401** (2018) 263-270
- [51] C.J. Rossouw, C. T. Forwood, M. A. Gibson, P. R. Miller, *Micron* **28** (1997) 125-137
- [52] ホノ内嗣郎, EPMA Electron probe microanalyzer 電子プローブ・マイクロアナライザー, 技術書院 (2001)

第3章

- [53] Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 205-213
- [54] Y. Wei, K. B. Kim, G. Chen, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 3365-3373
- [55] K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita, *J. Power Sources* **68** (1997) 604-608
- [56] J. H. Kim, S. T. Myung, C. S. Yoon, S. G. Kang, Y. K. Sun, *Chem. Mater.* **16** (2004) 906-914
- [57] L. W. Ma, B. Z. Chen, X. C. Shi, W. Zhang, K. Zhang, *Colloids and Surfaces A* **369** (2010) 88-94
- [58] J. Akimoto, Y. Takahashi, T. Gotoh, S. Mizuta, *J. Cryst. Growth* **229** (2001) 405-408

- [59] Y. Takahashi, H. Sasaoka, R. Kuzuo, N. Kijima, J. Akimoto, *Electrochem. Solid-state Lett.* **9** (2006) A203–A206
- [60] L. A. J. Garvie, A. J. Craven, R. Brydson, *Amer. Mineralog.* **79** (1994) 411–425
- [61] C.C. Ahn, *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS ATLAS Second Edition*, WILEY-VCH (2004)

第 4 章

- [62] H.Cao, B. Xia, N. Xu, C. Zhang, J. *Alloys and Compounds*, **376** (2004) 282–286
- [63] K.-W. Nam, S.-M. Bak, E. Hu, X. Yu, Y. Zhou, X. Wang, L. Wu, Y. Zhu, K.-Y. Chung, X.-Q. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **23** (2013) 1047–1063
- [64] S. Zheng, R. Huang, Y. Makimura, Y. Ukyo, C.A.J. Fisher, T. Hirayama, Y. Ikuhara, *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) A357–A362
- [65] Y. Makimura, S. Zheng, Y. Ikuhara, Y. Ukyo, *J. Electrochem. Soc.* **159** (2012) A1070–A1073
- [66] S. Muto, K. Tatsumi, Y. Kojima, H. Oka, H. Kondo, K. Horibuchi, Y. Ukyo, *J. Power Sources* **205** (2012) 449–455
- [67] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 1862–1870
- [68] Y.-M. Choi, S.-I. Pyun, S.-I. Moon, *Solid State Ionics* **89** (1996) 43–52
- [69] S.B. Majumder, S. Nieto, R.S. Katiyar, *J. Power Sources* **154** (2006) 262–267
- [70] G. Hu, W. Liu, Z. Peng, K. Du, Y. Cao, *J. Power Sources* **198** (2012) 258–263

第 5 章

- [71] 尾崎幸洋, 宇田明史, 赤井俊雄, *化学者のための多変量解析*, 講談社 (2002)
- [72] 長谷川健, *スペクトル定量分析*, 講談社 (2005)
- [73] 武藤俊介, 吉田朋子, 巽一蔵, *まてりあ* **48** (2009) 290–293
- [74] S. Muto, T. Yoshida, K. Tatsumi, *Mater. Trans.* **50** (2009) 964–969
- [75] 佐々木裕文, 佐々木文夫, 山田道夫, *応用数理* **27** (2017) 38–41
- [76] 武藤俊介, *まてりあ* **51** (2012) 416–423
- [77] 武藤俊介, 志賀元紀, 巽一蔵, 津田宏治, *セラミックス*, **50** (2015) 527–530
- [78] 武藤俊介, 志賀元紀, *表面科学*, **37** (2016) 610–615
- [79] A. Cichocki, D. P. Mandic, A. H. Phan, C. F. Caiafa, G. Zhou, Q. Zhao, L. D. Lathauwer, *IEEE Signal Processing Magazine* **32** (2015) 145–163
- [80] E. R. Malinowski, *Factor Analysis in Chemistry 3rd*, Wiley-Interscience, NewYork (2002) 215
- [81] Y. Kojima, S. Muto, K. Tatsumi, H. Kondo, H. Oka, K. Horibuchi, Y. Ukyo, *J. Power Sources* **196** (2011) 7721–7727
- [82] E. Acar, E. E. Papalexakis, G. Gürdeniz, M. A. Rasmussen, A. J. Lawaetz, M. Nilsson, R. Bro, *BMC Bioinformatics* **15** (2014) 239–255
- [83] L. Sorber, M. V. Barel, L. D. Lathauwer, *IEEE J. Sel Top. Sig. Proc.* **9** (2015) 586–600
- [84]* S. Muto, J. Spiegelbelg, M. Shiga, M. Ohtsuka, Y. Yamamoto, J. Rusz, *Proceedings of 10th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*
- [85] N. Vervliet, O. Debals, L. Sorber, M. V. Barel, L. D. Lathauwer, “Tensorlab 3.0”, Available online at <https://www.tensorlab.net/>, Mar. 2016

- [86] T. G. Kolda, B. W. Bader, SIAM Review **51** (3) (2009) 455-500
- [87] S. Boyd, L. Vandenberghe, Introduction to Applied Linear Algebra Vectors, Matrices, and Least Squares, Cambridge University Press (2018)
- [88] 大阪府立大学・池野豪一博士のご厚意による.

第 6 章

- [89] M. Ohtsuka, S. Muto, K. Tatsumi, Y. Kobayashi, T. Kawata, Microscopy **65** (2016) 127-137
- [90] HREM Research Inc.,
<https://www.hremresearch.com/Eng/plugin/QEDEng.html>
- [91] 大塚真弘, 石塚顕在, 武藤俊介, 日本顕微鏡学会第 74 回学術講演会発表要旨集, **P-I33** (2018) 187
- [92] 大塚真弘, 武藤俊介, まてりあ, **58** (2019) 73-76

補遺

- [93] C.J. Humphreys, Rep. Prog. Phys. **42** (1979) 1825-1887
- [94] L.J. Allen, C.J. Rossouw, Phys. Rev. B **39** (1989) 8313-8322

※は本研究に関連して発表した論文であり、巻末に付録した。