

10 電子エネルギー損失分光(EELS)によるアモルファス材料の構造解析

田邊栄司, 北野保行*, 森下勇樹, 本多正英

Structure analysis of amorphous material by electron energy loss spectroscopy (EELS)

TANABE Eishi, KITANO Yasuyuki, MORISHITA Yuuki and HONDA Masahide

The structure analysis by electron energy loss spectroscopy (EELS) of amorphous material was carried out. As an analysis method of the EELS spectrum, the standard EELS spectra of multiple chemical compounds of each element were measured. And the form of plasmon peak and O-K edge (oxygen K absorption edge) were compared with standard EELS spectra. The alumina and silica contained amorphous phase of the Jomon ware was identified as an example. It was estimated that the coordinate structure of the amorphous phase was similar to alpha quartz. This method is effective for nanostructure analysis of the functional materials.

キーワード：EELS, 透過電子顕微鏡, アモルファス, ナノ結晶

1 緒 言

結晶のような長距離秩序構造を持たないアモルファスやナノ結晶材料の構造解析には, Spring 8 や KEK (高エネルギー加速器研究機構) を始めとする大型放射光施設での① X線吸収微細構造測定 (XAFS) や②中性子回折, 透過電子顕微鏡 (以下, TEM) による③高分解能電子顕微鏡観察 (以下, HREM) や④電子エネルギー損失分光 (以下, EELS) といった測定解析手法がとられてきた。①, ②の方法は, エネルギー分解能や測定精度は高いものの特定位置の測定が困難であり, 複数相から構成されることの多い機能性材料の解析には適さない。③の方法は0.1nm 台の位置分解能があるものの, 理想的条件での超薄片試料の作製と非点収差の完全な軸合わせが必要であり, 実用材料から切り出し, FIB 加工した試料に応用することは困難といった問題があった。④の EELS は nm 台の位置分解能があり, 同じ TEM を使用する測定方法でも③に比べて試料の厚さや凹凸に対する制約が少ないといった利点が多い。

しかしながら, ③では HREM 像として直接的なアモルファス構造が観察されるのに対して, ④では EELS スペクトルの解析が必要であり, 現在, 硼素, 炭素等の軽元素を除けばその解析手法が確立されてい

ない。遷移金属等の EELS スペクトルの解析には, 従来は軽元素同様に第 1 原理からの理論計算によるシミュレーションが試みられてきたが, 一般に利用するには極めて難解で, 普遍的にスペクトルを説明するのに十分な結果が得られていない¹⁾。一方, 触媒の構造解析等で, 標準スペクトルとの比較による実験的な解析手法が一般化しつつある^{2,3)}。この方法で必要になる標準スペクトルはこれまでに Ahn⁴⁾によって系統的に収集されたが, 1 元素あたり 1, 2 種類の純元素と化合物に限られ, 実際の構造解析に応用するためには, 個々の測定毎に対象に応じた個別の標準試料の作製とその EELS スペクトル測定が必要となっていた。

本研究では個別の測定に対して標準 EELS スペクトルの測定を必要としない構造解析を行うことを目的に, 自動車用触媒, 誘電, 磁性材料等の用途が多い酸化物と遷移金属化合物を中心に 1 元素あたり複数種の化合物のスペクトルの同一条件での収集を行っている。本報告ではアルミナ及びシリカの標準スペクトルを使用した, 縄文土器中のアモルファス構造の解析例を紹介する。

2 実験方法

2.1 試料

岩手県一戸町の縄文時代中期後半 BC.2,500~2,000のムラの跡である国指定史跡御所野遺跡から出土した2つの縄文式土器片を標準 EELS スペクトルによるアモルファス構造解析の試料とした。もともとの

*島根大学名誉教授 日本金属学会第136回大会 (2005年3月, 横浜市) にて一部発表済み。

土器に付いていた記号を元に以下「土器 D」及び「土器 G」と呼ぶ。標準試料としては石州瓦中のムライト ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) 結晶, α 石英 (SiO_2) 結晶, 和光純薬製 α アルミナ (Al_2O_3) 結晶及び日本触媒学会の参照触媒の多孔質アモルファスシリカである SIO 9 を使用した。

2.2 TEM 用薄片試料の作製と測定方法

縄文土器と石州瓦を含む陶磁器類は粉碎しても $10\mu\text{m}$ 以下の薄片にならないため, 北野ら⁵⁾が粘土瓦の薄片加工を行った方法を応用し, 収束イオンビーム加工機 (FIB) によって TEM 用サンプルを加工した。

TEM 観察及び EELS 測定には 90 度ポストカラム型フィルター (Gatan 社 GIF-2000) 及びエネルギー分散型 X 線分析装置 (Noran 社 Voyager) を装備した日本電子(株)製 JEM-3000F 静電界放射型透過電子顕微鏡 (加速電圧 297kV) を使用した。

3 実験結果と考察

3.1 土器の構成鉱物

土器を構成する結晶性鉱物の確認とアモルファス相の測定位置の決定のために, X 線回折測定, 低倍 TEM 観察, 制限視野電子回折及び STEM/EDS 元素マップを行った。

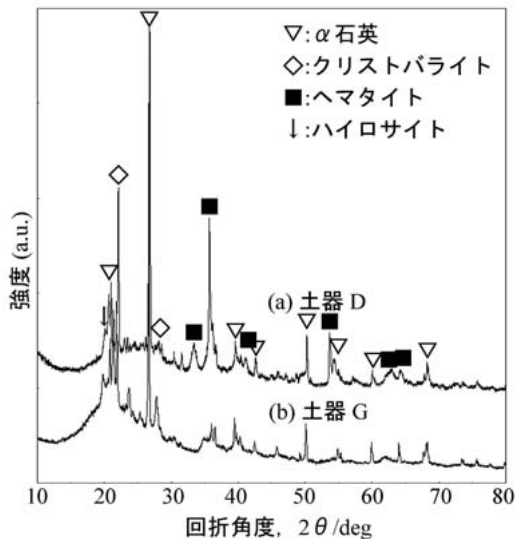


図 1 土器 D 及び G の粉末 X 線回折図形

土器 D 及び G の粉末 X 線回折図形を 図 1 に示した。 α 石英 (SiO_2), クリソバライト (SiO_2), ヘマタイト (Fe_2O_3) とともに粘土鉱物ハイロサイト ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が確認され, 粘土鉱物の分解が生じない比較的低温で焼成されていることが分かる。また, 20° 付近にアモルファスハローによるものと考えられるバックグラウンドの上昇があり, 相当量のア

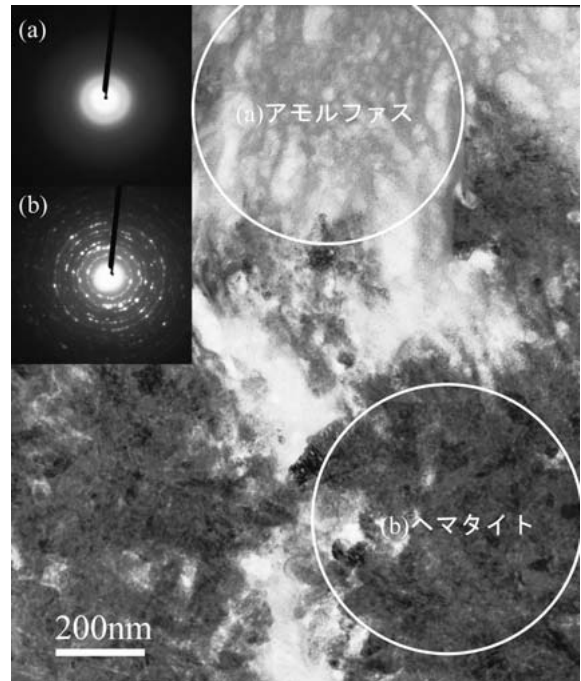


図 2 土器 D の TEM 像と制限視野電子回折像

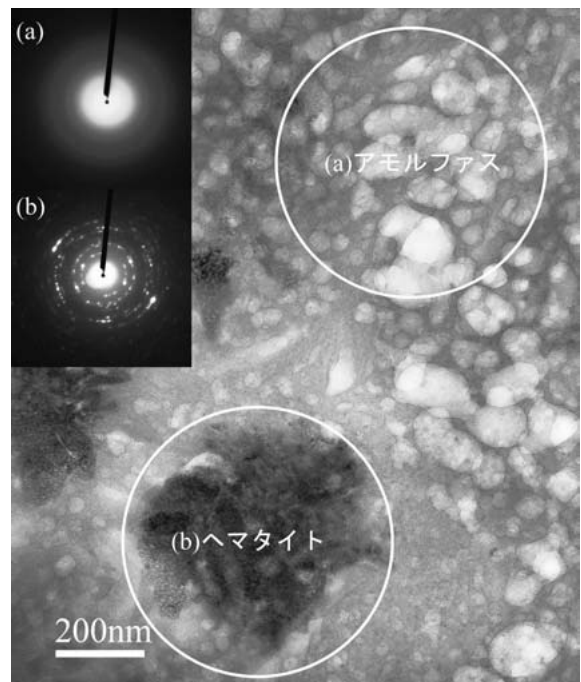


図 3 土器 G の TEM 像と制限視野電子回折像

モルファス相を含んでいることが分かる。

図 2 に土器 D の 図 3 に土器 G の直接倍率 5 万倍の TEM 像と円形で示した位置に対応した制限視野電子回折像を示した。図 2, 図 3 いずれの制限視野電子回折像でも TEM 像で白く見える (a) の領域ではアモルファスハローが, 灰色から黒に見える (b) の領域ではヘマタイト (Fe_2O_3) で指数付けできる回折スポット及びリングが観察され, 前者がアモルファス相, 後者が酸化鉄ヘマタイトであることが分かる。なお,

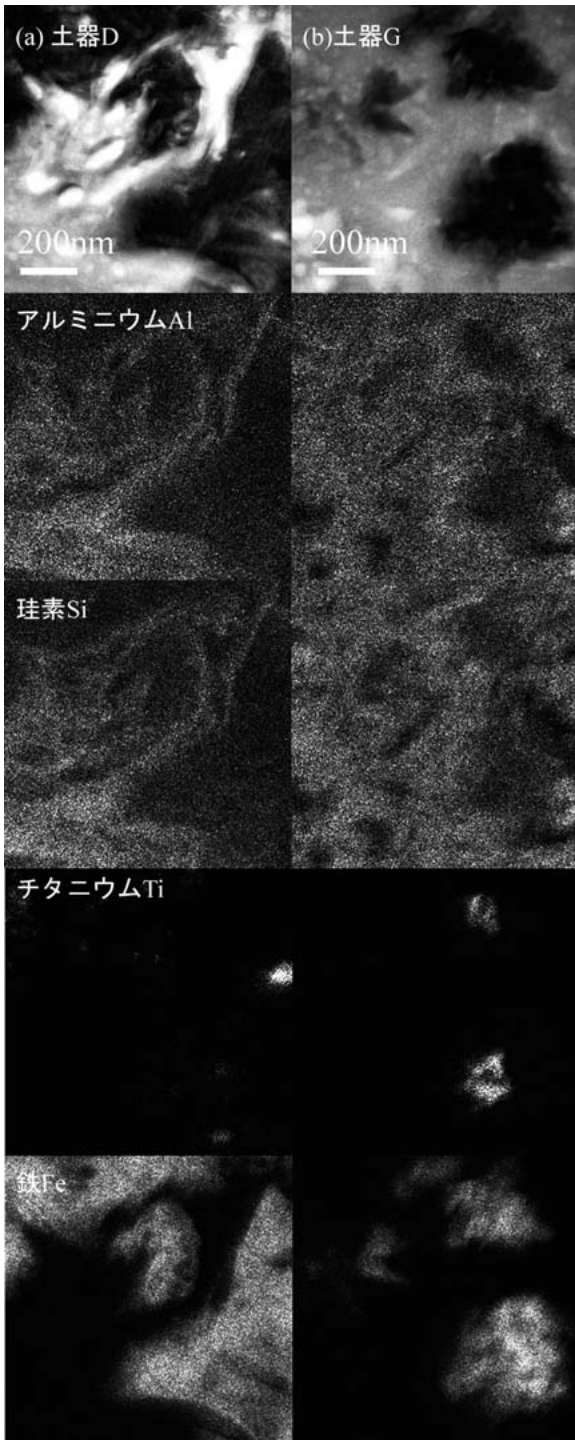


図4 土器 D 及び G の STEM/EDS 元素マップ

アモルファス相中に見られるさらに白い20~200nmの長円形の領域では、一切の回折図形が見られなかったため、焼成によって生じた細孔であると考えられる。

アモルファス相の組成を確認するために土器 D 及び G の走査透過電子顕微鏡法 (STEM) /エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) による元素マップを図 4 に示した。STEM 明視野像で白く見えるアモルファス相の領域が主にアルミニウムと珪素で構成され、灰色から黒のヘマタイト領域には鉄と一部チタニウムが

検出されていることが分かる。この他、重元素ではカリウムやカルシウムも検出されたが、顕著な分布は確認できなかった。

3.2 EELS スペクトル

土器の各試料位置及び標準試料の低エネルギーロス EELS スペクトルを図 5 に、O-K edge (酸素 K 吸収端) 近傍を図 6 に示した。(a)は土器 D の、(b)は土器 G のアモルファス相、(c)~(f)は標準試料、(g)は土器 D の、(h)は土器 G のヘマタイト領域のスペクトルを示している。(a), (b), (g)及び(h)の測定領域は図 2 (a), 図 3 (a), 図 2 (b)及び図 3 (b)の制限視野絞りの位置に対応している。本来であれば Al-L, Si-L edge から情報も得られるはずであるが、FIB 加工を行った試料で厚いため、プラズモンピークが強く、バックグラウンドが非常に高いため、有効なスペクトルを得ることが

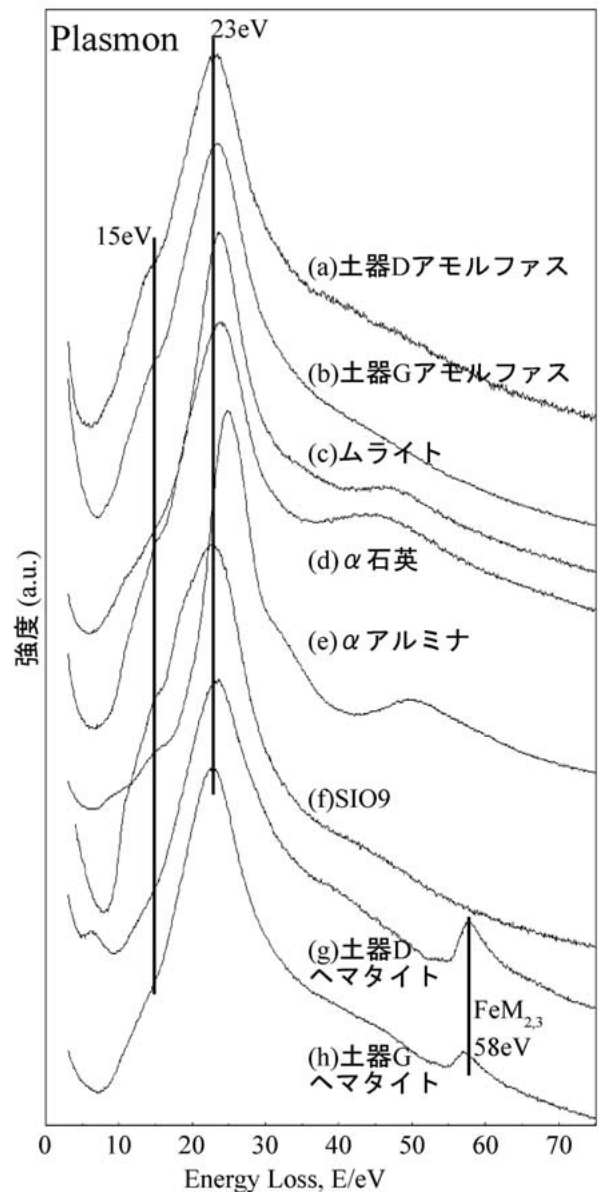


図5 低エネルギーロスの EELS スペクトル

できなかった。

図5の低エネルギーロスは一切の数値処理を行っていないが、図6のO-K edgeはバックグラウンドを除去している。また、ゼロロスピークの半価幅は1.1~1.5 eVで、通常の電子線照射量での半価幅1.0~1.1eVよりエネルギー分解能が低下している。これも試料が厚かったことが原因と考えられる。

図5に示した低エネルギーロスEELSスペクトルにおいて、(a)の土器D及び(b)の土器Gのアモルファスの領域では15eV付近にプラズモンピークにショルダーが確認できる。同様のショルダーは(d)の α 石英及び(f)のアモルファスシリカにも存在し、他の標準試料からは確認できない。また、25eV付近にピークが存在する(e)の α アルミナ以外は、いずれのサンプルもプラズモンピークは23eV付近に存在している。(g)の土器

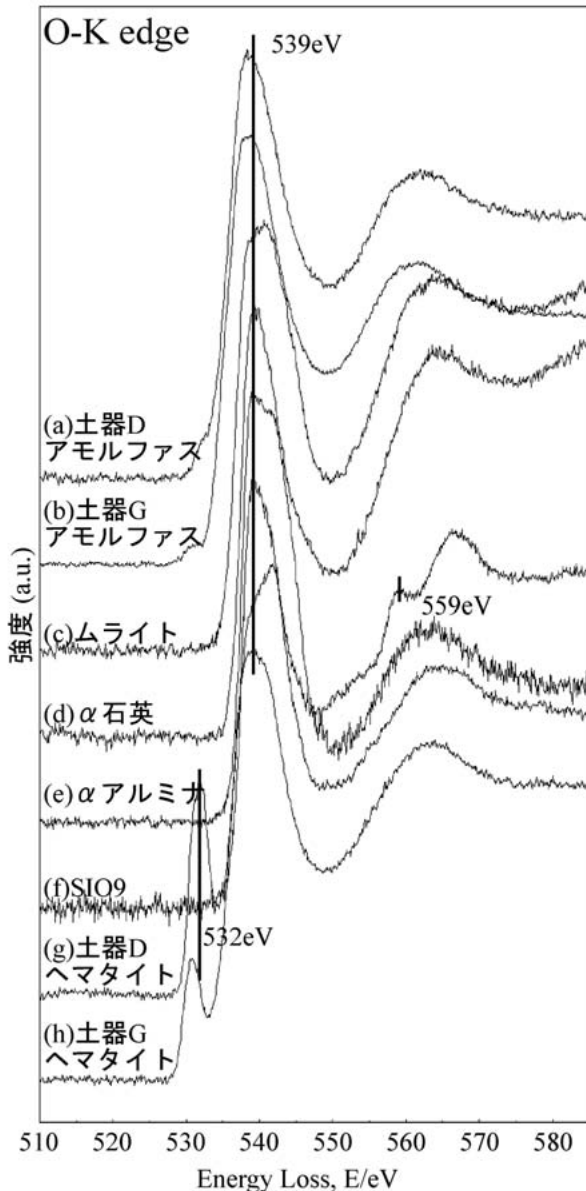


図6 O-K edge 近傍のEELSスペクトル

D及び(h)の土器Gのヘマタイトの領域では、58eV付近にFe-M_{2,3} edgeが確認された。

図6に示したO-K edge近傍のEELSスペクトルにおいて、(a)の土器D及び(b)の土器Gのアモルファスの領域では、O-K edgeが539eVを中心に対称な形態をしており、(d)の α 石英及び(f)のアモルファスシリカに類似していた。(g)の土器D及び(h)の土器Gのヘマタイトの領域では、酸素欠損を表す531~532eVのサテライトピークが確認された。

以上、土器D及びGのアモルファス相のプラズモンピークとO-K edge近傍のEELSスペクトルの形態が、 α アルミナやムライトよりも α 石英やアモルファスシリカに類似していることが確認された。

4 結 言

標準試料から得られたプラズモンとO-K edgeのEELSスペクトルとの比較から土器D及びGのアモルファス相は、アルミニウムと珪素双方を含むものの、ムライトや α アルミナより α 石英やアモルファスシリカに近い構造であると確認できた。

アモルファス酸化物はセラミックス材料、触媒担体等の機能性材料として幅広く使われており、標準EELSスペクトルから構造を同定する方法の有効性は高いと考えられる。この方法はアモルファスと同じく長距離秩序構造を持たないナノ結晶材料にも有効と考えられる。現在、硼素、炭素、窒素、酸素、アルミニウム、珪素、鉄及びニッケルの8元素の標準EELSスペクトルの収集が完了しており、引き続き遷移金属を中心としたスペクトルを収集する予定である。

謝 辞

研究の実施にあたり多大なご支援を頂いた広島県産業科学技術研究所の蒲田政信副所長、土取功企画調査部長、下原伊智朗主任研究員を始めとする皆様には深く感謝致します。

文 献

- 1) 寺内正己：電子顕微鏡，38 (2003) 186
- 2) S. Arai, S. Muto, J. Murai, T. Sasaki, Y. Ukyo, K. Kuroda, H. Saka : Japan Inst. Metals 68 (2003) 264
- 3) Tomoki Akita, Mitsutaka Okumura, Koji Tanaka, and Susumu Tsubota : J. Electron Microsc. 53 (2004) 29
- 4) C. Ahn : Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS ATLAS, Wiley-VCH, Germany (2004)
- 5) 北野保行, 田辺栄司 : 表面科学, 20 (1999), 882