

電子線エネルギー損失分光による材料中の軽元素分布の動的可視化
Dynamical Imaging of Light Element Distribution in the Materials by using
Electron Energy Loss Spectroscopy

研究代表者 名古屋大学大学院工学研究科 准教授 佐々木勝寛
共同研究者 名古屋大学名誉教授 黒田光太郎

1. 緒言

材料中の微細構造における元素分布マッピングには、走査電子顕微鏡や走査透過電子顕微鏡による Energy Dispersive X-ray (EDX) スペクトロスコープのマッピング[1]が行われる。しかし、この方法では電子線を試料上で走査しながら特定の元素よりの特性X線の強度分布を測定するため、元素分布マッピング像を得るのに時間がかかり、急激に変化する現象の観察には向かない。また、EDXは軽元素に対する感度が低い[2]ため、水素やリチウムなどのマッピングには不向きである。また、透過電子顕微鏡による元素分布マッピングに、Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)[3]を用いた方法がある。この方法には、走査透過電子顕微鏡と、従来型透過電子顕微鏡を用いた方法がある。走査透過電子顕微鏡を用いた方法では、上記のEDXによる方法と同様にマッピング像を得るのに時間がかかるという問題がある。一方、従来型透過電子顕微鏡を用いた方法では、試料全体を一度に電子線で照射するために撮像時間を短くすることが出来るが、従来用いられてきた内核電子の遷移によるコアロスエッジ[3]を用いる場合、得られる信号強度が小さいため撮像には数十秒単位の時間が必要とされ、秒単位で変化する化学反応をその場観察するには不十分であった。一方、EELSの低エネルギー領域でのスペクトル[3]は、試料厚さ100nmオーダーの領域では、ゼロロスピークとほぼ同じオーダーの強度を持ったピークを示す。この領域には水素やリチウムのK-edgeや、さまざまな水素化物や酸化物のプラズモンロス[3-6]が存在する。この領域でのさまざまな物質の持つプラズモンロスのエネルギーは必ずしも解明されておらず、多くの物質で重なり合うケースが報告されているが、試料内に存在しえる化合物があらかじめ限定されており、それぞれの物質の持つプラズモンロスのエネルギーが、装置のエネルギー分解能で十分に分離できる程度に離れた系を準備することが出来れば、元素ごとあるいは化合物ごとの非常に明るいマッピング像を得ることが可能である。われわれは、すでにSiO₂とSiの系において二相の界面が1秒以下の周期で振動する現象を動的観察することに成功している[7]。また、MgH₂において真空中で脱水素する過程をその場観察することに成功している[5]。本研究では、MgH₂において真空中で脱水素する過程をさらに詳細に解析することに加え、他種の水素化物TiH₂に関しても同様の実験を行い、本手法を他の物質へ拡張することが出来るかを検証した。また、水素以外の系元素として二次電池材料として注目されているLiの、材料中での分布を実時間で捉えることが出来るかを試みた。

2. 実験方法

実験には、透過電子顕微鏡・日立 H-9000NAR と日本電子 JEM-1000K RS をそれぞれ加速電圧 300kV と 1000kV で用いた。

H-9000NAR においては Fig. 1 に示すような、日立製ガス導入ノズル付き上野・坂ホルダー[8]を用いた。左側にホルダー本体に接続された接地電極、右側に絶縁された電極があり、両電極間に加熱用フィラメントを張り、粉末状試料を塗布する。本実験では、加熱用フィラメントの取り付け状態を一定にするために、あらかじめ Cu の枠の間に加熱用 W フィラメントを張ったフィラメントカセットを電極間に取り付けた。フィラメントカセット取り付け後、加熱フィラメントに粉末状試料を筆を用いて塗布した。その後、フィラメントを支えていた Cu の枠を切除し、加熱フィラメントのみに電流が流れるようにした。

また、JEM-1000K RS 用には、同様なメカニズムを用いた新規ホルダーを開発した[9]。新規に開発した試料ホルダーは、Fig. 2 に示すような形状をしている。左側に、ホルダー本体から絶縁された電極 1、右側に同じく本体から絶縁された電極 2 と 3 の三つの電極を持つ。図中央下部に見える屈曲したパイプは、ガス導入用パイプである。先端部の振動を押さえるために、ホルダー本体に W ワイヤで固定してある。本

実験では、Fig.2a に示すように、電極 1 と 2 の間に、上記とまったく同一形状のフィラメントカセットを取り付けた。この結果、使用電子顕微鏡が異なっても、ほぼ同一の試料加熱条件を実現することが出来た。

上述 Fig. 2a のように新規開発ホルダーの電極 1・2 間にフィラメントカセットを固定した後、Fig. 2b に示すようにフィラメントを支えていた Cu の枠を切除し、加熱フィラメントのみに電流が流れるようにした。加熱電流は、あらかじめ融点や相変態点が既知の物質を観察することにより補正した電流値を元に設定した。

MgH₂ 試料には市販の純 MgH₂ 粉末を用いた。試料は、アセトン中でめのうの乳鉢を用いて粒径 1 μ m 以下に粉碎し、上記の上野・坂ホルダーの加熱フィラメント上に筆を用いて塗布した。試料は H-9000NAR 中で最高 450 $^{\circ}$ C まで、顕微鏡試料室の真空中で加熱した。

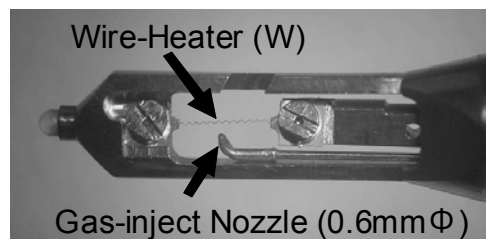


Fig. 1 The Kamino-Saka holder with a gas injection nozzle for H-9000NAR.

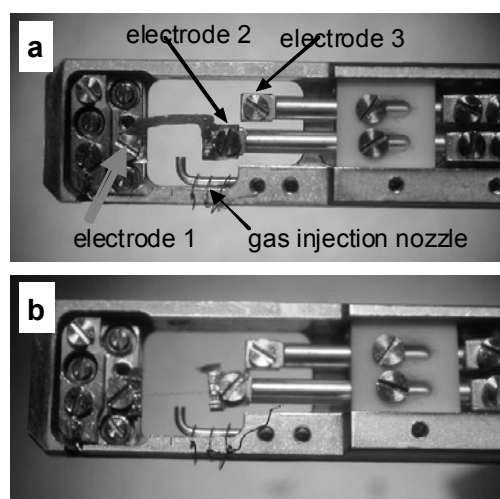


Fig. 2 Newly developed gas injection holder for JEM-1000K RS. Three electrodes were installed as indicated by numbers. Filament cassette holding a heating filament was fixed between the electrode 1 and 2. (a) Before and (b) After removal of Cu stem which is supporting the heating filament.

TiH₂ 試料にはキシダ化学社製水素化チタン(II)99.0%以上を用いた。エタノール中でめもの乳鉢を用いて粒径 1 μ m 以下に粉碎し、上野・坂ホルダーおよび新規開発ホルダーの加熱フィラメント上に筆を用いて塗布した。試料は H-9000NAR および JEM-1000K RS 中で最高 1300 $^{\circ}$ C まで、顕微鏡試料室の真空中で加熱した。H-9000NAR 試料室の真空度は 2×10^{-5} Pa、JEM-1000K RS の試料室の真空度は 4×10^{-6} Pa であった。

Li の分布その場観察には、三菱マテリアル社製 Si ウエハとキシダ化学社製無水水酸化リチウム (LiOH) (98.0%以上)粉末を、エタノール中で粉碎混合したものをを用いた。試料粉末は、新規開発ホルダーの加熱フィラメント上に筆を用いて塗布し、JEM-1000K RS 顕微鏡試料室の真空中で 1400 $^{\circ}$ C まで加熱した。

観察には H-9000NAR および JEM-1000K RS においては、それぞれ Gatan GIF678 および GIF Quantum を用い、エネルギーウィンドウ幅 2eV でエネルギーフィルター像をビデオレートで記録した。それぞれの装置での動画の露光時間は 0.03sec および 0.1sec とした。得られた画像の解析には Digital Micrograph 3.1 および 1.93.1362 を用いた。

3. 結果と考察

3.1 MgH₂ の脱水素過程のその場観察

Fig.3a は MgH₂ 粉末の加熱前の明視野像である。挿図に示すように、結晶相を示す回折パターンが得られており、比較的大きな MgH₂ の結晶粒から構成されていると思われる。Fig. 3b はこの粒子より得られた Low ロス領域の EELS である。約 11eV と 22eV に特徴的なピークが見られる。Fig.3c はこの粒子を 400 $^{\circ}$ C まで加熱した後の明視野像である。微細な粒子状の組織構造に変化しているのがわかる。挿図の回折パターンは、回折スポットがリング状に伸びており、これからも微細な結晶粒より構成される組織に変化していることがわかる。

加熱後の粒子より得られた Low ロス領域の EELS では、約 11eV のピークのみが消失していた。H₂ は、Low ロス領域の

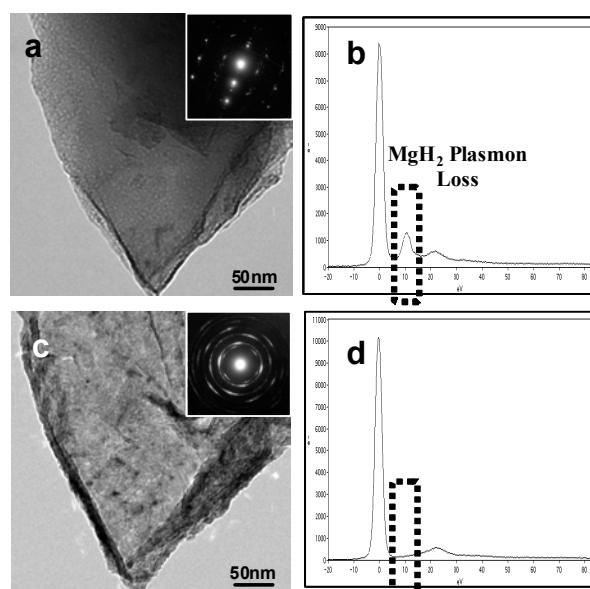


Fig. 3 Bright field images (a), (c) and EELS (b), (d) of a MgH₂ particle. (a), (b) and (c), (d) are corresponding to before and after heating, respectively.

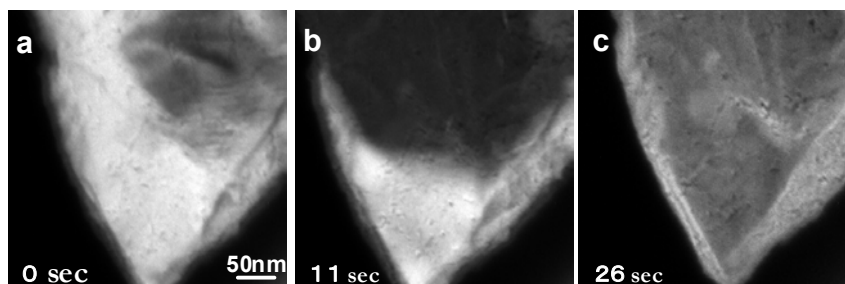


Fig. 4 The energy filtered images of the MgH₂ particle at 400 $^{\circ}$ C reproduced from the video recorded images. (a) the reference image before the decomposition at 400 $^{\circ}$ C, (b) after 11sec and (c) 26 sec after the reference image (a), respectively.

12.5eVに K-edge スペクトルを有する[4]。また、MgH₂は 13.3eV [5] ~14.7eV [10]にプラズモンロスを持つ。一方 MgO は 22.3eV にプラズモンロスを持つ[4,10]。我々の使用した EELS の安定性を勘案すると、約 11eV のピークは H₂の K-edge[4]および MgH₂のプラズモンロスに相当すると考えられる。この Low ロス領域のピークは、高エネルギーの内殻電子によるエッジに比べて遙かに明るく、フィルターしたイメージをビデオレートで十分記録することが出来るため、水素吸蔵合金中での MgH₂ 存在量を定性的に把握でき、実時間で試料中の脱水素過程を観察することが出来る。Fig. 4 に 400°Cに加熱した試料をエネルギーロス 13eV、スリット幅 5eV で観察したエネルギーフィルター像を示す。常温から 400°Cまでは Fig. 4a に示すように、場所により多少の不均一はあるが粒子全体が明るいコントラストを示していた。しかし、試料が 400°Cに到達すると、11 秒後に粒子上方から像中に暗い領域が広がり始め、26 秒後には粒子全体が暗くなった[11]。MgH₂は観察領域より上方の粒子内部より分解を始め、最終的に粒子全体が脱水素したと考えられる。冷却後に得た EELS には Mg-K edge が観察され、Mg は試料に十分残存していることが分かった。加熱後の EELS からは、金属 Mg から得られる 10eV 近傍のピーク[10]が得られていないことから、分解した MgH₂は酸化され MgO になったのではないかと考えられる。常温で電子線照射による MgH₂の分解実験[9]では金属 Mg の形成が報告されているが、加熱実験[12]では我々と同様に分解後に金属 Mg は形成されていない。エリンガム図から考えると、金属 Mg は H-9000NAR の電子顕微鏡試料室内の真空度 2×10⁻⁵Pa 台で十分酸化し得るので、加熱による酸化反応速度の促進を考えると、今回の結果は脱水素した Mg が即座に酸化したためと考えられる。

3.2 TiH₂の脱水素過程のその場観察

TiH₂は、Fig. 5a に示すように 20.8eV に特徴的なプラズモンロスを持つ[6]。TiH₂は真空中で脱水素すると TiO₂あるいは金属 Ti になることが知られており、それぞれ、10.8eV と 25.2eV のプラズモンロス[4]および 17.2eV[6]のプラズモンロスを持つ。Fig.6 は TiH₂粉末を H-9000NAR 中の 2×10⁻⁵Pa 台の真空中で 700°Cまで加熱したときの、エネルギーウィンドウの中心エネルギーを 20eV としたエネルギーフィルター像の変化である。加熱開始から 16 分で 650°Cに加熱し、さらに Fig. 6a の 16 分 35 秒でほぼ 700°Cに加熱した後、Fig. 6b の 16 分 9 秒までは一定温度に保った。この間に Fig. 6a に示すような、細かな微細構造を持った TiH₂粉末粒子のエネルギーフィルター像のコントラストは激しく変化し、次第に暗くなっていき、Fig. 6b に示すような均一なコントラストを示す像

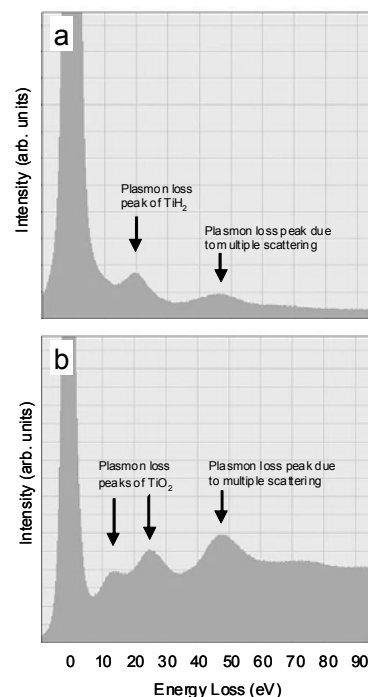


Fig. 5 The EELS of the specimen (a) before and (b) after heating experiment.

になった。Fig. 6b のように変化した後、さらに試料を加熱しても、コントラストに変化は起きなかった。試料を冷却後、同一領域から EELS を得ると、Fig. 5b に示すように、TiO₂ に特徴的なプラズモンロスが得られた。このことより、TiH₂ は約 700°C 近傍で分解し、さらに酸化されて TiO₂ になったと考えられる。エネルギーフィルター像より分解過程を捉えることが出来た。分解過程で粉末粒子内部の微細構造が消失したのは、酸化によりアモルファス状の TiO₂ が形成されたためではないかと考えられる。

同一の試料を試料室真空度が 4×10^{-6} Pa の JEM-1000K RS 中で加熱した。Fig. 7a から d に 1300°C 近傍で見られた脱水素過程を示す。Fig. 6a から b で見られたのと同様なエネルギーフィルター像のコントラストの変化を示して分解した。分解は、

MgH₂ で見られたものと同様に粒子の内部より始まり、表面へ向かって進行した。Fig. 7a に分解が始まる直前のエネルギーフィルター像を示す。分解は、Fig. 7b に示すように図の左上の粒子内部より始まり、点線で囲んだ領域のコントラストが弱まったあと、いったん停止した。数秒後に Fig. 7c の点線で示すように Fig. 7b で変化した領域に接した領域でコントラストに変化がおき、像に暗い領域が形成された。同様な変化が Fig. 7d においても起き、粒子内の暗い領域が広がった。

この過程は、動画で観察すると非常に明瞭である。通常、脱水素反応は、物質表面から始まり内部へ進展すると考えられているが、観察結果は異なっていた。同様の現象は、ナノ粒子化した MgH₂ においても見られており [5]、材料組織にかかわらず共通の現象のようである。今後、微細組織レベルでの脱水素過程のメカニズムに関して再考する必要があると思われる。反応終了後、同一温度で得られた EELS を Fig. 8b に示す。加熱前の同一試料より得られた Fig. 8a の EELS には 20eV よりわずかに高いエネルギーにピークが見られるが、反応終了後の EELS (Fig. 8b) ではピークは 20eV 以下の、ほぼ 17eV 近傍の金属 Ti に特有のエネルギーにシフトしていることがわかる。わずか 3eV 強のシフトであるが、動的

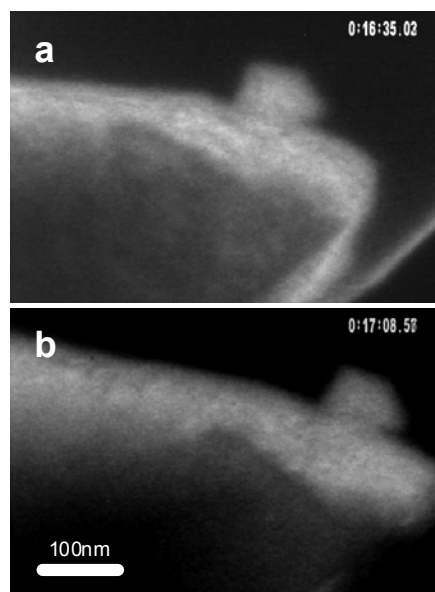


Fig. 6 The energy filtered images locating the energy window at 20eV (a) before and (b) after the decomposition observed at 700°C in 2×10^{-5} Pa.

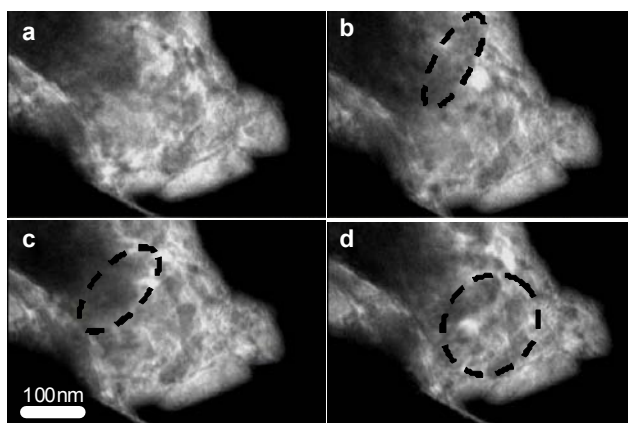


Fig. 7 The energy filtered images locating the energy window at 20eV. The image (a) shows before the decomposition and the images (b), (c) and (d) show the decomposition process of TiH₂ at 1300°C in 4×10^{-6} Pa. The ovals of broken line indicate the progress of the decomposition.

に観察すると、明瞭な変化を捉えることが出来ることがわかった。JEM-1000K RS 中の加熱では、試料室の真空度が H-9000NAR に比べてほぼ一桁良いため、分解した TiH_2 は酸化せず金属 Ti になったと考えられる。 TiH_2 の分解温度は大気圧中で 600°C 以上[13]と考えられており、今回の実験の H-9000NAR 中の結果は、ほぼこれまでの知見に対応していると考えられる。電子顕微鏡中での分解温度が、大気圧中よりも 100°C 程度高温になることは MgH_2 でも観察されており[5,11]、表面酸化膜による影響と考えられる。しかし、より高真空中において、大気中より 700°C 以上高温で分解する現象は現時点では説明が出来ない。実験装置構造上の特性として、加熱フィラメント上の試料の位置が中心から大きくずれていた場合、加熱温度に大きな誤差が出るという問題がある。今後、温度測定の指標となる物質を近傍に置き、試料温度の確認を行う必要があると思われる。

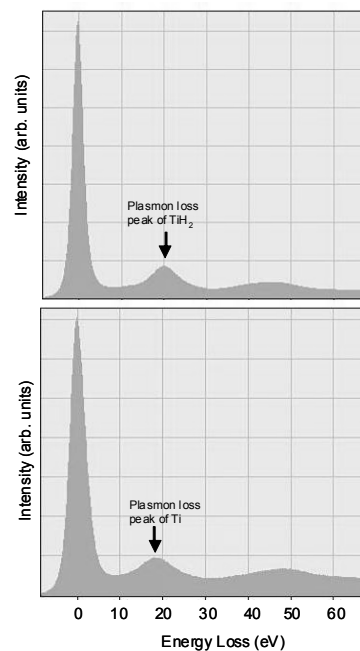


Fig. 8 The EELS of the specimen (a) before heating and (b) at 1300°C after the decomposition in $4 \times 10^{-6}\text{Pa}$.

3.3 Si/LiOH 混合粉末のその場加熱実験

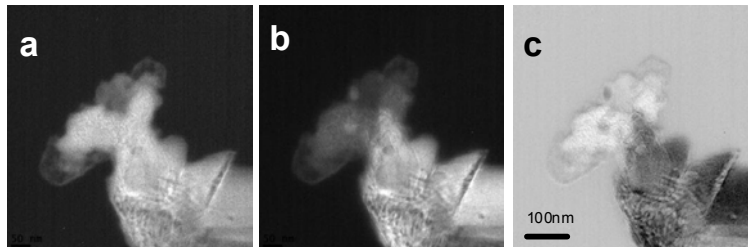


Fig. 9 The energy filtered image locating the energy window at (a) 25eV and (b) 17eV, and (c) the processed image subtracting (b) from (a).

Si と Li は複数種の化合物を形成し[14]、Li 二次電池の負極材料の候補と考えられている。しかし、化合物形成時の体積変化により短期間で劣化するという問題が指摘されている[15]。Si と Li が共存する系で、Li の存在領域を高温でその場観察する手法が求められている。低エネルギー EELS において、いくつかの Li 化合物は 25eV 近傍にプラズモンロスを持つ[3,4,16-18]。一方、Si は 16.8eV にプラズモンロスを持つ[3]。それぞれのエネルギーにおけるエネルギーフィルター像で、両者の分布をその場観察できるかを試みた。Fig. 9 に、 1300°C における、(a)25eV と (b)17eV をエネルギーウィンドウの中心としたエネルギーフィルター像を示す。Fig. 9 に示された像は、前節までに示された

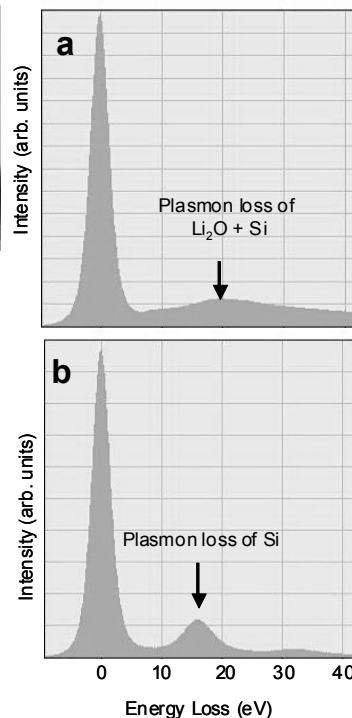


Fig. 10 The EELS of the specimen corresponding to the left upper part and the right lower part of Fig. 9.

像と同様に露光時間 0.1sec で連続的に撮像された動画の一枚である。試料として調整した LiOH は低温で分解し Li₂O を形成していると考えられる。Li₂O のプラズモンロス は 24eV[18]であり Fig. 9a の粒子左上の明るい部分に対応する領域であり、Fig. 9b の右下の明るい部分が Si の領域であると考えられる。Fig. 10a, b にそれぞれ、Fig. 9 の Li₂O と Si に対応すると考えられる領域より得た EELS を示す。Fig. 10a には 20eV を中心とするブロードなピークが観察され、典型的な Li₂O のプラズモンロスとは少し異なったエネルギーである。これは、スペクトルを取得した領域内にも Si が存在し、両ピークがオーバーラップしてシフトしたのではないかと考えられる。一方、Fig. 10b では、ほぼ 17eV にピークが見られ、典型的な Si のプラズモンロスであると考えられる。Fig. 9b では、Si の存在領域が明瞭に区別できるが、Fig. 9a では、Li の存在領域は明瞭ではない。これは、Li₂O のプラズモンロスが比較的ブロードであることに加え、Si のプラズモンピーク強度が強いため、25eV のエネルギーウィンドウ領域でも明るいコントラストを示してしまうためと考えられる。プラズモンロスを用いたエネルギーフィルター像の場合、対象物質が存在しない領域での像のコントラストがゼロとはならないため、このような偽像が生じるという問題がある。そこで、それぞれのエネルギーで得られた像間で、コントラストの差を取ってみた。Fig. 9c は 25eV のエネルギーフィルター像から、17eV のエネルギーフィルター像を引いたものである。Si の存在領域のコントラストが取り除かれ、明瞭に Li の存在領域が観察されている。本実験で使用した装置は、エネルギーウィンドウを高速で変更することが可能な機能を有し、制御用コンピュータの性能が許すならば実時間で複数のエネルギーの像間の演算結果を表示・記録することが可能である。今後、上記のような機能を有する制御ソフトの開発が望まれる。

4. 結言

水素吸蔵合金である MgH₂ および TiH₂ のプラズモンロスを用いたエネルギーフィルター像により、脱水素過程を実時間で観察することが出来た。脱水素過程は、いずれの物質でも粒子の内部より始まり、表面へ向かって進行し、従来のモデルに一致しない結果が得られた。TiH₂ においては、試料周囲の真空度の違いにより、反応後に 2×10⁻⁵Pa では TiO₂、4×10⁻⁶Pa では金属 Ti が形成された。

二次電池材料として注目されている Li-Si 系では、1300℃の高温において Li と Si の存在領域を露光時間 0.1sec の動画で、連続観察することが出来た。観察中のその場面像処理が可能なソフトを開発すれば、より明瞭な像が得られると考えられる。

謝辞

本研究は、JFE21 世紀財団の技術研究助成(2009 年度)により実施されたものであり、深く感謝いたします。

5. 参考文献

- [1] L. Reimer: Scanning Electron Microscopy, Springer-Verlag, Berlin, (1985).
- [2] D. B. Williams and C. B Carter: Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York (1996).
- [3] R. F. Egerton: Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum Press, New York (1996).
- [4] C. Ahn and O. Krivanek: EELS Atlas. Gatan Inc. Warrendale (1983).
- [5] K. Tanaka, T. Miwa, K. Sasaki, K. Kuroda: J. Alloys and Compounds, 478 (2009) pp. 308-316.
- [6] N. Alexsandropoulos, G. Banbakidis, T. Sparrow, B. Williams: J. Phys. F16 (1986) L245-L247.
- [7] K Sasaki, S. Tsukimoto, M. Konno, T. Kamino, and H. Saka: J. Microsc., 203 (2001) pp. 12-16
- [8] T. Kamino and H. Saka: Microsc. Microanal. Microstruct., 4 (1993) pp. 127-135.
- [9] 佐々木勝寛、服部雅史、荒井重勇、黒田光太郎: 名古屋大学電子光学研究のあゆみ 22 (2010) pp. 76-77.
- [10] M. Danaie, S. X. Tao, P. Kalsvaart, D. Mitlin: Acta Materialia, 58 (2010) pp. 3162-3172.
- [11] 佐々木勝寛、井田清信、中條祐貴、杉山康之、三輪朋宏、田中一英、田中伸幸、徳永智春、黒田光太郎: 名古屋大学電子光学研究のあゆみ 22 (2010) pp. 53-58.
- [12] J. W. Kim, J-P. Ahn, D. H. Kim, H. S Chung, J-H. Shim, Y. W. Cho, K. H. Oh: Scripta Materialia, 62 (2010) 701-704.
- [13] 大門泰章: 水素吸蔵合金の生い立ちと実用化へのあゆみ、田村英雄編、水素吸蔵合金～基礎から最先端技術まで～、(株)NTS 東京、(1998) p. 39.
- [14] T. B. Massalski: Binary Phase Diagrams, American Society for Metals, Ohio USA (1986).
- [15] 小久見善八: リチウム二次電池、オーム社 東京、(2008) p. 133.
- [16] A. Naji, J. Ghanbaja, P. Willmann, D. Billaud: J. Power Sources 81-82 (1999) pp. 207-211.
- [17] A. Naji, P. Thomas, J. Ghanbaja, D. Billaud: Micron 31 (2000) pp. 401-409.
- [18] J. Y. Huang, et al.: Science 330 (2010) pp. 1515- 1520.