

# In-situ 加熱 TEM による ガラス中金属コロイドの挙動解析

中 村 和 人\*<sup>1</sup>  
阿 部 真 由 美\*<sup>1</sup>

## In-situ Heating TEM Observation of the Dynamic Behavior of Colloid in Glass

Kazuto NAKAMURA  
Mayumi ABE

A transmission electron microscope (TEM) is capable of high-resolution observations, allowing nano-order structural analysis. Recently, there have been increasing demands for in-situ, nanometer-order observations of behaviors during actual processes, such as heat treatment of materials. We investigate a method for preparing in-situ heating TEM samples for lightly colored white glass, which is known to be decolorized in high-temperature heat treatments, and demonstrate in-situ heating TEM observation of lightly colored white glass for a long time at high temperature. As a result, we realize real-time observations of structural changes during heating and clarification of the decolorization mechanism.

### 1. はじめに

透過電子顕微鏡 (TEM) は、高電圧で加速された電子線を試料に透過させ、スクリーンやカメラ上に拡大像を投影し、 $\mu\text{m}$  オーダーから原子レベルまでの微小領域を観察する装置である。

TEM では薄い試料 (100nm 程度) に電子線を透過させる必要がある。そこで、試料加工装置で FIB ラメラ (FIB lamella) と呼ばれる観察用薄片化試料を作製し、TEM 観察によりセラミックス材料や触媒材料の結晶構造<sup>1,2)</sup>、薄膜の構造<sup>3)</sup>、樹脂材料の相分離構造の解析などを行ってきた。

一方、電池材料や触媒材料などの開発においては、充放電中や触媒反応下など実プロセス中の材料挙動をナノメートルオーダーで可視化し、動作機構解明につなげることが求められている。

このような実プロセス中の構造変化や組成変化などをリアルタイムで TEM 観察する手法を In-situ (その場観察) 法と呼び、重要な解析手法の一つとなっている<sup>4,5)</sup>。

今回解析対象とした薄白色ガラスは高温処理による消色が確認されている。通常の TEM 観察により、処理前後の構造確認は可能であるが、熱処理時の構造変化をリアルタイムで捉えることはできず、消色 (色の变化) と TEM 観察結果の直接の関連付けが困難であった。

そこで、加熱状態で TEM 観察が可能な In-situ 加熱 TEM 法を適用した。薄白色ガラスを長時間高温に保持した状態でのリアルタイムの挙動を観察し、消色機構の解明につながった。

セラミックスやガラスなどの酸化物材料、電池材料等の高温時の挙動解析を進展させ、新たな材料開発によって技術イノベーション促進に貢献することを本技術開発の目的とした。

\* 1 (株)東ソー分析センター 東京事業部 解析グループ

## 2. 薄白色ガラスの TEM 観察

ガラスの着色要因は、イオンによる着色、金属コロイドによる着色、気孔や粒子による光散乱など、様々であることが知られている。TEM ではこれらの着色要因の一つである金属コロイドを確認できるため、今回の解析対象である薄白色ガラスについて TEM 観察を行った。

集束イオンビーム (FIB) 装置を用いてガラスの着色部を狙って加工し薄片化したものを TEM 観察試料とした。試料の広さ (観察領域) は  $20\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  とした。

この試料を FE-TEM (JEM-2100F/日本電子製) で観察したところ、直径  $100 \sim 200\text{nm}$  の粒子が視野内に数個観察された (Fig. 1)。可視光の散乱を起こす粒径であるため白色に見え、粒子がごく少数であるため薄い色であると推定される。

この粒子の元素分析を行った結果、Fe が検出された (Fig. 2)。周囲のガラスから Si, O も検出されるため、Fe について金属または酸化物、ケイ化物など、どの状態であるかの判断はできなかった。そこで、電子線回折図形による結晶構造解析を実施した。

Fe 含有粒子部分の制限視野電子線回折図形を取得し、各スポットの格子面間隔値 (d 値) を求めた。また、金属 Fe の結晶構造をもとにしたシミュレーション回折図形の d 値と比較し、一致することを確認した (Fig. 3)。

以上の結果より、TEM 観察された粒子は金属 Fe の結晶と考えられる。

次に、熱処理後に透明となったガラスを FIB で薄片化し、TEM 観察を行った。その結果、ガラス (アモ

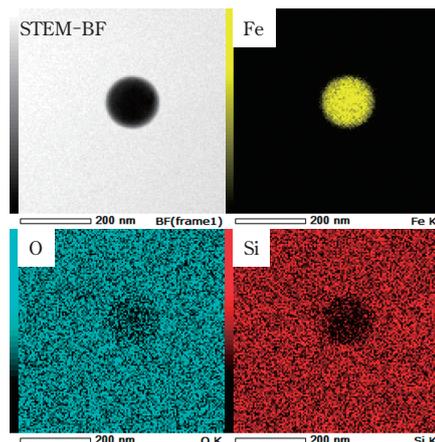


Fig. 2 A bright-field STEM image and EDS maps of a particle in the thin white glass

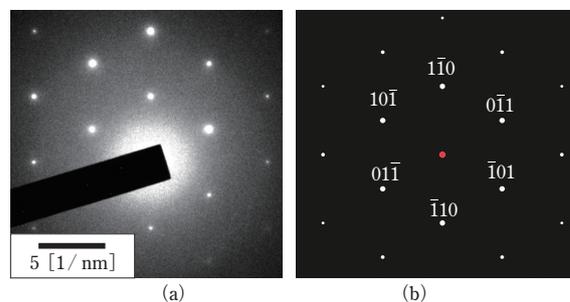


Fig. 3 Electron beam diffraction patterns (a) the observed pattern (b) the simulated pattern of bcc Fe [111]

ルファス) 以外の特別な構造は観察されなかった (Fig. 4)。

以上の結果より、ガラス中に金属 Fe のコロイドが少量存在し、その光散乱によって薄白色を呈すると考えられる。熱処理後 (透明化後) ではコロイドは観察されなかったため、金属のガラス中への拡散によりコロイドが縮小、消失したと推測される。

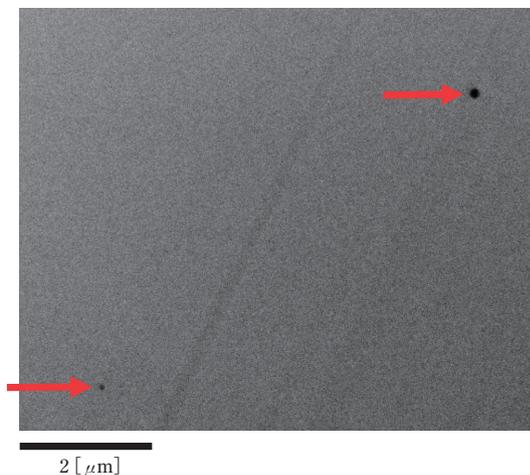


Fig. 1 A TEM image of the thin white glass

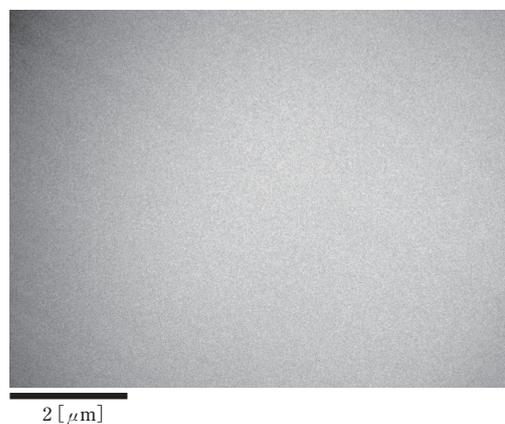


Fig. 4 A TEM image of transparent glass after annealing any particle are not observed in the FIB lamella

### 3. In-situ 加熱 TEM 観察

#### 1) 加熱 TEM 試料作製

通常の TEM 観察により、消色機構はコロイドの縮小、消失と推測されたが、消失したコロイドの痕跡を観察できないため、直接の証拠は得られていない。そこで、ガラス中のコロイドを加熱しながらの TEM 観察によって、縮小、消失する挙動を直接捉えることを試みた。

加熱 TEM は加熱機構付属のホルダを用いて TEM 装置内で試料加熱しながら高倍率観察する装置である。専用加熱チップ上に FIB ラメラを設置した後、加熱観察用ホルダにセットし、TEM 装置に導入する。装置内で観察をしながら、チップ上のヒーターに電流を流し、試料加熱した状態で試料を観察できる。

加熱 TEM 観察には物質材料研究機構に設置の FE-TEM (JEM-F200/日本電子製) と、試料ホルダとして Wildfire 加熱 TEM 試料ホルダ (DENSsolutions 製) を使用した。Wildfire ホルダは 1300°C までの高温加熱に対応可能である。

最初に Si ウェハを用いて加熱 TEM 試料作製法を検討した。FIB により薄片化した Si ウェハを加熱 TEM チップへ接着する必要がある。接着には FIB のデポジション機能 (ヘキサカルボニルタンゲステンガスにより形成する CVD 膜で接着する機能) を使用した<sup>6)</sup>。

このように固定した試料を、加熱 TEM ホルダにセットして装置に導入し、加熱観察を行った。しかし、試料表面にタンゲステン (W) などの加工、接着で使用した元素が付着しており (Fig. 5 a)、さらに、加熱により付着物が凝集し試料が変形した (Fig. 5 b)。このような試料加工由来の構造が主に観察されてしまう状態では、試料の本来の変化を捉えることは困難である。

そこで、加熱チップへの接着後に、試料表面を FIB

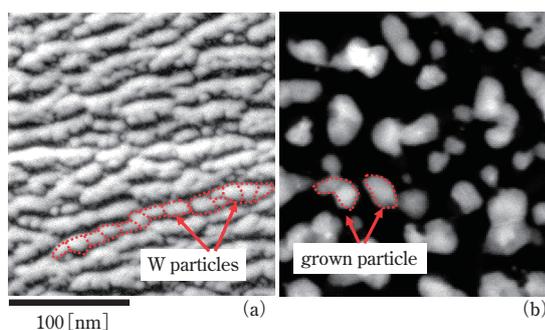


Fig. 5 Dark-field STEM images of a silicon lamella covered completely with tungsten particles : (a) before heating (b) after heating at 1000deg C

のイオンビームで薄く削り取る工程を加えた。これにより付着物 (W) などを除去でき、清浄な表面を持つ試料を作製できた (Fig. 6)。

#### 2) 1300°C 加熱状態での TEM 観察

薄白色ガラスについて前述の方法で試料作製し、TEM に導入した。加熱前観察により試料中の 100nm ~ 200nm の粒子を確認し、元素分析では Fe が検出された (Fig. 7)。通常の TEM で観察された Fe コロイドと同様の粒子を確認できたため、これらの粒子の 1 個を狙って In-situ 加熱 TEM 観察を開始した。

試料温度は室温から 1000°C までは 1°C/sec で、1000°C ~ 1300°C までは 0.5°C/sec で昇温した。1300°C 到達後、目的の粒子を観察視野内に入れ、温度を保持したまま観察を行った (Fig. 8)。加熱中は試料が変形し粒子が移動するため、視野を移動しながら粒子の TEM 観察を継続した。

1300°C 昇温直後は直径 110nm であった粒子が、保持時間により直径が 110nm (昇温直後) → 90nm (40 分後) → 80nm (60 分後) → 60nm (70 分後) と徐々に小さくなる様子を観察できた (Fig. 9)。

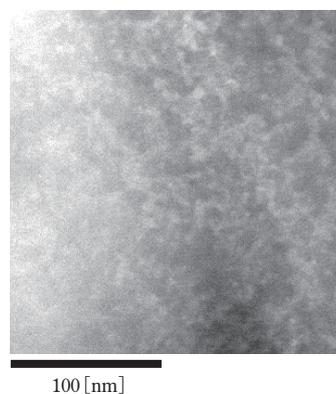


Fig. 6 STEM Darkfield images of non-damaged silicon

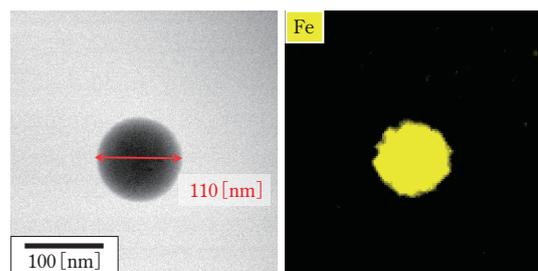


Fig. 7 A bright-field STEM image and an EDS map of the Fe colloid in the thin white glass placed on the heating chip

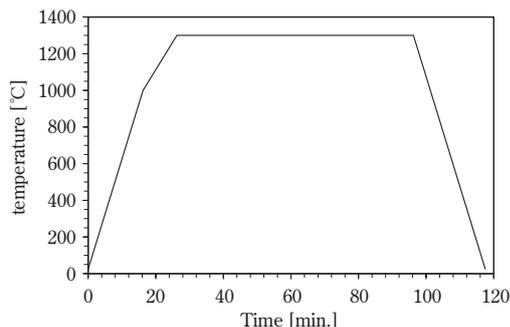


Fig. 8 The temperature profile of in-situ heating TEM observation

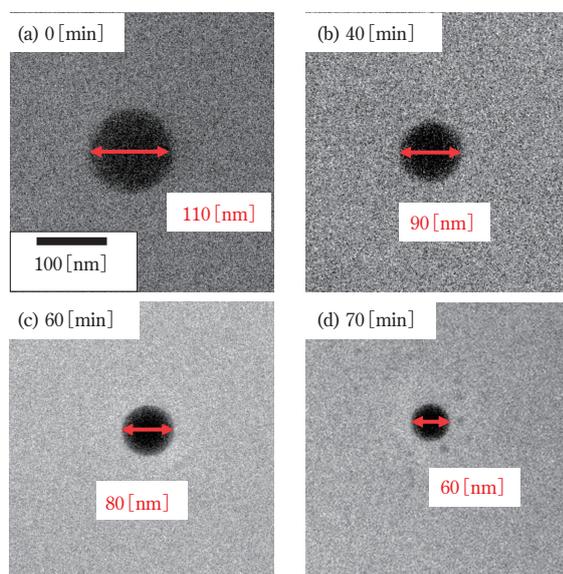


Fig. 9 In-situ TEM images of the Fe colloid in the thin white glass : (a) before heating, (b) after holding at 1300deg C for 40minutes, (c) 60minutes and (d) 70minutes

70分経過後に室温まで降温し、元素分析を行い加熱前と同様にFeを検出した (Fig.10)。

以上のように、ガラス中の金属Fe粒子が1300°C加熱により徐々に縮小する様子が観察され、薄白色ガラスの熱処理による消色機構を確認できた。

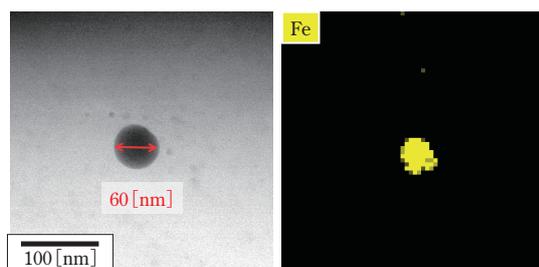


Fig.10 A bright-field STEM image and an EDS map of the Fe colloid in the thin white glass after holding at 1300degC for 40minutes

#### 4. まとめ

薄白色ガラスの加熱時の挙動を解析するために、In-situ 加熱 TEM の試料加工方法を検討し、1300°C の高温条件下で1時間以上の観察に成功した。

加熱前後の TEM 観察では確認できなかったガラス中 Fe コロイドの縮小を、In-situ 加熱観察でリアルタイム観察し、消色機構を解明できた。

このように In-situ 加熱 TEM 観察では熱処理によるナノオーダーの構造変化が捉えられる。今回、1300°C という高温でも測定可能なことを確認できた。今後は、焼結など高温熱処理の必要なセラミックスなどの酸化物材料への適用が期待される。

#### 参考文献

- 1) K. Matsui, K. Nakamura, A. Kumamoto, H. Yoshida, Y. Ikuhara, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**, 155 (2016)
- 2) Y. Naraki, K. Ariga, K. Nakamura, K. Okushita, T. Sano, *Micropor. Mesopor. Mater*, **254**, 160 (2017)
- 3) 内海健太郎、飯草仁志、東ソー研究・技術報告、**49**、45-48 (2005)
- 4) K. Yamamoto, Y. Iriyama, T. Asaka, T. Hirayama, H. Fujita, C. A. J. Fisher, K. Nonaka, Y. Sugita, and Z. Ogumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4414 (2010)
- 5) T. Narushima, T. Makino, T. Tokunaga, T. Yonezawa, *J Nanosci Nanotechnol.*, **12**, 2612-2616 (2012)
- 6) 竹口雅樹、中山佳子、根本善弘、まてりあ、**58**、722-726 (2019)