

8 Au-Silica 複合ナノ粒子の3次元元素マップ

田邊栄司

STEM-EDS and STEM-EELS 3D Tomography of Gold-Silica Nano Particle

TANABE Eishi

Gold-Silica nano particle were tried to observe by STEM-EDS (300kV) and STEM-EELS (200kV) tomography. STEM-EDS 3D element maps were reconstructed (resolution~10nm) without absorption correction. But because of its contaminations and the shortage of transmission electron, no Si-L_{2,3} and Au-O_{2,3} edge were observed on STEM-EELS spectra.

キーワード: TEM, STEM, EDS, EELS, トモグラフィー

1 緒 言

Au-Silica 複合ナノ粒子の3次元の元素分布を直接解明するため、透過電子顕微鏡 (TEM) の機能である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) 及びエネルギー損失分光法 (EELS) を使用したトモグラフィーを試みた。

貴金属担持触媒の STEM-EDS 3次元元素マップを金属学会報まで事前に投稿した際¹⁾, 査読者から X 線の吸収効果の検討を求められた。しかしながら、吸収・蛍光効果のみならずバックグラウンドやピークの重なりを補正していない ROI マップを基に3次元再構成したため、それらを再解析及び反映させることはできなかった。もともと、10枚を超える STEM-EDS マップを、試料に損傷させないよう短時間に撮影する必要があるため、バックグラウンドや共存元素の吸収・蛍光効果だけを反映させる補正計算にさえも十分な X 線強度を得ることができない。加えて、既存の TEM 用 EDS 解析ソフトウェアは電子線が試料を十分に透過し周囲に散乱されないことを前提とした薄膜近似処理を使用しており、X 線経路での3次元的な吸収・蛍光は考慮されていない。また、古くは ALCEMI 法²⁾, 最近では大塚、武藤ら^{3, 4)}によって入射電子線、EDS 検出器と結晶方位の関係から原子のサイト占有率を計算する手法が開発されてきたが、これらは単結晶の周期的原子配列による電子チャネリング効果を基に計算する手法であり、多結晶やアモルファスの元素マップに使用することはできない。

本研究では吸収の大きな Au の体積比が高い Au-Silica 複合ナノ粒子を対象に、吸収・蛍光効果を考慮しない STEM-EDS 元素マップと、電子線の透過経路すべての情報がスペクトルに反映される STEM-EELS スペクトルマップ、それぞれの連続傾斜像を撮影し、比較を試みた。それぞれの結果に対する考察を報告する。

2 実験方法

2.1 試料

広島大学大学院工学研究科 周徐君助教が Bioinspired 一段合法で作製した Au-Silica 複合ナノ粒子⁵⁾の水分散液を応研商事(株)ウルトラハイレゾリューションカーボン支持膜に滴下して、TEM 用試料を作製した。日本電子(株)製 JEM-3000F (加速電圧 297kV) で撮影した典型的な低倍 TEM 像と Au 粒子を拡大した高分解能像を図 1 に示した。数 10nm の Au 及び Silica 粒子はそれぞれネッキングしながら複合化しており、Silica は非晶質だったのに対し、Au には明瞭な格子縞が見られた。なお、試料汚染と変形の低減のため、連続傾斜像撮影前に粒子とその周辺に、約 30 分間電子線を照射した。

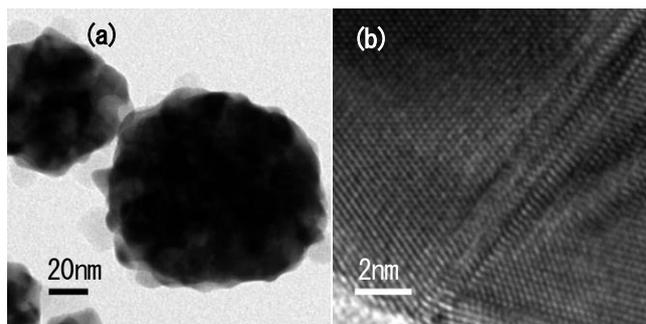


図 1 典型的な低倍 TEM 像 (a) と高分解能電子顕微鏡像 (b)

2.2 STEM-EDS トモグラフィー

BRUKER 製 super X EDS システムを装備した FEI 製 Titan G² 60-300 Cubed Probe Corrector (加速電圧 300kV) を使用し、ホルダー傾斜角 -66° ~ $+66^{\circ}$ の STEM-EDS 元素マップを、 11° 間隔、撮影時間約 1,000 秒で計 13 枚収集した。

再構成には(株)システムインフロンティア製の3次元再

構成ソフトウェア TEMography Constructor「築」を、3次元像の可視化には Visualize-Kai「視改」を使用した。試料自体に特徴点が乏しかったため、HAADF 像のコントラストを調整した上、支持膜の模様や単原子付着物の相似性を基に回転中心を導出、再構成を行い、その結果を Si-K と Au-M の ROI の元素マップに適用した。

2.3 STEM-EELS 連続傾斜像撮影

Gatan 製パラレル EELS ENFINA を装備した日本電子(株)製 JEM ARM-200F (加速電圧 200kV) を使用し、64×64pixel の STEM-EELS Spectra Image をホルダー傾斜角 -60° ~ $+60^{\circ}$ 、 20° 間隔で撮影した。Dual EELS 機能を使用して透過電子の Zero Loss ピークを含む Low Loss と Au-N, Si-L 吸収端付近の Core Loss を高速で切り替えながら同時測定し、エネルギー値のドリフトを計測した。

3 結果及び考察

3.1 STEM-EDS トモグラフィーの再構成

図2に STEM-EDS 元素マップトモグラフィーに半透明の遠近感を付けて可視化した Volume Rendering 像⁶⁾を、図3に粒子を上下方向に四等分した各断面の断層像を示した。再構成は 2×2 pixel の Binning した連続傾斜像を、ISER 法⁷⁾で1,000回の繰り返し計算を行い、明るさとコントラストの調整以外の画像処理や3次元的なトリミングは行っていない。また、連続傾斜像の撮影に伴う、試料汚染や変形は見られなかった。

Si-K と Au-M の分布は相補的で、明るさが原子番号に比例した Z コントラスト像となる HAADF 像と原子番号が大きな Au-M の分布は、概ね一致していた。これらのことから、少なくとも Au-M のマップは Au の真の分布を反映していると考えられる。ただし、図3の上から1/4断面の HAADF 像と Au-M の分布は大きく異なっていた他、細部において一致していない箇所があった。この原因は図1(b)の高分解能像に示したとおり Au の結晶性が良好であり、HAADF 像に結晶方位の影響が現れた可能性がある。

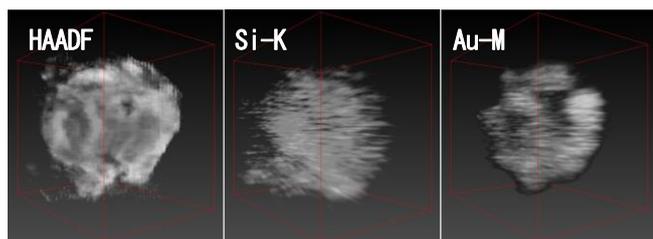


図2 STEM-EDS 元素マップトモグラフィーの Volume Rendering 像

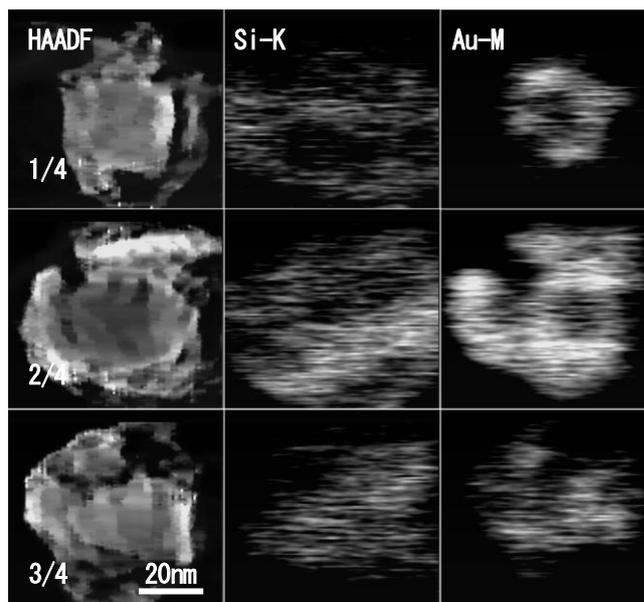


図3 STEM-EDS 元素マップトモグラフィーの断層像 (粒子の上から1/4, 2/4, 3/4の横断面)

一方、Si-K の分布は不明瞭であり、Au-M 線の 3.1keV に比べて、エネルギーの低い 1.7keV の Si-K 線が、原子番号の大きな Au に吸収・散乱されたと考えられる。

より詳しく観察すると Si-K, Au-M は左右に伸びた粒状の分布の集合体となっていた。HAADF 像にも左右のズレが見られることから、左右の伸びは回転中心のズレかミッシングアングルに起因した3次元再構成の問題だと推定される。一方、粒状の分布は Au の結晶サイズに比べても小さいため、粒界等の試料の物理的特徴を反映したものではないと考えられる。

使用した EDS 検出器は対物レンズ周りに 90° 間隔で4方向対称に 30mm^2 の SDD 検出器を配置された構造であるため、傾斜角による影とともに粒子分布に伴う吸収の影響が、ある程度相殺されたと考えられる。また、結晶方位の X 線の放射角分布への影響は HAADF 像への影響より小さく、原子番号が大きく離れた、すなわち吸収の差の大きな試料の元素分布であっても、STEM-EDS マップの方が HAADF 像より妥当性の高い3次元分布を再構成する可能性が高いと考えられる。

3.2 STEM-EELS スペクトル

図4(a)に JEM ARM-200F (加速電圧 200kV) の STEM-EELS スペクトラマップと (b) JEM-3000F (同 297kV) の線分析スペクトルから、カーボン膜のみの領域、粒子の表面近傍、粒子の中央付近各 1pixel を抽出した EELS スペクトルを示した。上と下では測定した粒子サイズやエネルギー範囲に加えて、電子線の照射条

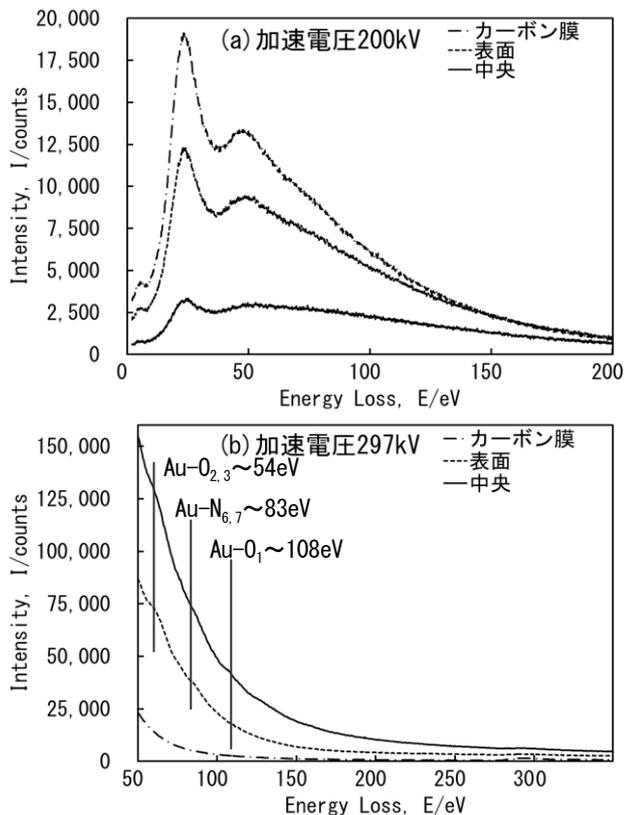


図4 (a)加速電圧 200kV (JEM ARM-200F) と (b) 297kV (JEM-3000F) での試料各領域の EELS スペクトル

件、エネルギーフィルターの計数効率、ダイナミックレンジ及び計数速度等の特性が大きく異なるが、両者の傾向を示すため、補正等の数値処理は行っていない。

価電子の散乱に相当する 25eV 付近の Plasmon ピークの強度は、電子線が十分に透過している場合、一般に透過した厚さに比例する。図 4 (b) の加速電圧 297kV での Plasmon の高エネルギー側の裾のスペクトルでは、試料厚さと同じく「カーボン膜」<「表面」<「中央」の順に増加していた。また、54, 83, 108eV 付近の Au-O_{2,3}, N_{6,7}, O₁ 吸収端が明瞭に確認された。一方、図 4 (a) の加速電圧 200kV での Plasmon のスペクトルでは逆順になっており、一切の吸収端が検出されなかった。電子線が比較的薄い粒子の表面近傍でさえ十分に透過していなかったことが分かる。また、STEM-EDS マップと電子線の照射時間に大きな差異がないにもかかわらず、試料に著しい汚染が生じていた。これも、加速電圧が低いために、試料や支持膜によってより多くの電子線のエネルギーが吸収され、その熱によって気化した成分が再付着したことが原因であると考えられる。

これらのことから本試料の EELS 測定には加速電圧 300kV 級の透過電子顕微鏡 TEM が必要であったと考え

られる。ただし、JEM-3000F のポストカラム型 90° エネルギーフィルター Gatan GIF-2000 の測定速度は今回使用した ENFINA に比べて約千分の 1 と非常に遅いため、現実的な時間での 2 次元 STEM-EELS 測定はできない。

4 結 言

今回の観察の結果は次の通りであった。

- (1) X 線の吸収・蛍光を考慮しなくても、複数の EDS 検出器が対称に配置され、電子線が十分に透過する試料 サイズであれば、妥当性の高い STEM-EDS 3 次元元素マップを再構成することができる。
- (2) 加速電圧 200kV では 100nm サイズの Au-Silica 複合ナノ粒子を十分に透過させることができない。

本研究は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（東北大学微細構造解析プラットフォーム）の支援を受けて実施しました。本研究の実施にあたり、試料を提供していただいた広島大学大学院工学研究科周徐君助教及び連続傾斜像の撮影及びご指導、貴重なご示唆をいただいた東北大学先端電子顕微鏡センターナノテク支援室の西嶋雅彦特任准教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 田辺栄司, 西嶋雅彦: あたりあ, 57(2018), 617.
<https://doi.org/10.2320/materia.57.617>
- 2) Ryo Ishikawa 他: Phys. Rev. Lett., 110, 065504.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.065504>
- 3) Masahiro Ohtsuka, Shunsuke Muto: Microscopy, 65(2016), 127-137.
DOI: 10.1093/jmicro/dfv356
- 4) 大塚真弘, 武藤俊介: あたりあ, 58(2019), 73-76.
<https://doi.org/10.2320/materia.58.73>
- 5) Shujun_Zho 他: to be submitted
- 6) R. A. Drebin, Loren Carpenter, Pat Hanrahan: ACM Siggraph Computer Graphics, Vol.22, No.4, ACM, 1988.
https://webpages.uncc.edu/krs/courses/6010/medvis/pubs/drebin_sigg88.pdf
- 7) 工藤博幸他: 顕微鏡, 51.1(2016), 48-53.
http://microscopy.or.jp/jsm/wp-content/uploads/publication/kenbikyoku/51_1/pdf/51-1-48.pdf

