

原子分解能の環境制御 S/TEM とその未来

D.J. Stokes^{a*}, 伊野家 浩司^b, D.H.W. Hubert^a^aFEI Company^b日本エフイー・アイ株式会社

キーワード：原子分解能, 球面収差補正, その場観察 TEM, 動的実験, ナノ材料

1. はじめに

(走査)透過型電子顕微鏡 (S/TEM) と走査電子顕微鏡 (SEM) の双方において, 動的実験の可能性については数十年に渡って研究が行われてきた。走査型電子顕微鏡においては環境制御型 SEM (Environment-SEM; ESEM) が良く知られており, 差動排気機構を有する試料室全体をガス雰囲気にすることで試料の帯電状態を制御する¹⁾。様々なガスを像観察の最適化に選択することが出来, 例えば, 非導電性バルク材の帯電状態の制御を行うことで無蒸着での観察が可能となる²⁾。もしガスが水蒸気であれば, 湿度の制御を行うことで水和した材料の引張り試験を行うなどのその場の動的な実験を行うことが可能となり, さらに温度制御と組み合わせれば材料の熱的特性も検討することが可能となる。接触角の測定^{3,4)} や繊維の膨潤⁵⁾, カーボンナノチューブのメニスカス効果⁶⁾, コロイドの結晶化⁷⁾, ゲル材や生物有機材料などの機械特性の評価^{8~10)} など様々な応用例がある。

S/TEM においてその場実験を行うためには様々なアプローチがある。そのうちのひとつとして差動排気方式の環境制御 TEM (ETEM) がある。この装置は専用に設計された試料室を有しており, ガスを最大 20 torr (2660 Pa) まで流し, かつ最高で温度 1330°C まで加熱することが可能である。ガス種は水素, 酸素, 窒素, アンモニア, 水蒸気などから選択可能である¹¹⁾。ETEM の試料室の模式図を図 1 に示す。試料室の上下に位置する二組の差動排気絞りによって, ガスを導入しながらも入射電子線が試料室と試料を通過することが可能となる。更に試料室の上下の領域は電子顕微鏡の他の部分と同様の高い真空度を維持するため, 適切な排

気速度で常に排気されている。このような機構を有する ETEM によって, ガスと固体のナノスケールでの反応が加熱状態においても観察可能となり, その観察例を図 2 に示す。酸化, ヒドロキシル化, 重合, 窒化, CVP, ナノチューブとナノワイヤーの成長, ナノ微粒子の凝集, 触媒ナノ粒子の焼結など様々な応用が考えられる。

一方で超高分解能を達成する装置に対する要望も高まっており, それに応えるように S/TEM 用の球面収差補正装置 (Cs コレクタ) の開発が進み, 直接識別可能な像の構造が 0.1nm (1Å) 以下に達し単原子レベルでの情報が得られるまでになっている。さらにモノクロメータによる高いエネルギー分解能と組み合わせることで, 化学組成, 電気的構造, 機械特性といった様々な特性の評価のために必要な原子間の結合状態の情報を得ることが出来る。更には, 時間とともに変化する材料構造をサブナノメートルのレベルで捕らえるために, 様々な化学反応をその場でかつ原子レベルで直接観察し理解することさえも可能となる。米 TEAM プロジェクトで開発されているような色収差 (Cc) 補正装置の開発と共に, これらの技術を組み合わせることで材料の特性評価を原子レベルで行うことが可能な究極の TEM の応用への道筋を

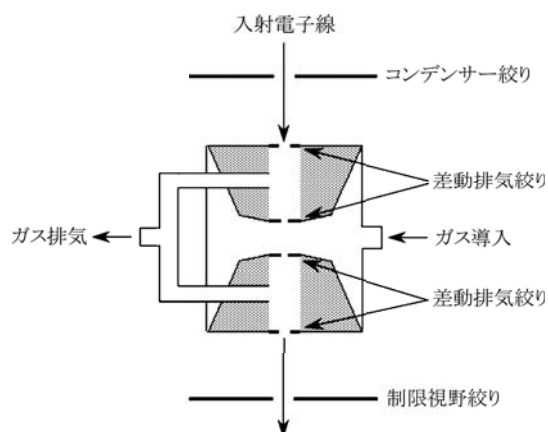


図 1 TEM の環境セル。試料周りをガス雰囲気にするのが可能となり, その場で化学反応やナノ構造の成長の観察が可能となる。

D.J. Stokes, K. Inoke and D.H.W. Hubert: *In situ* S/TEM at the atomic scale: looking to the future

^a FEI Company, PO Box 80066, NL 5600, KA Eindhoven, The Netherlands

TEL: +31-40-23-56120

* E-mail: Debbie.Stokes@fei.com

^b 〒 108-0075 東京都港区港南 2-13-34 NSS- II ビル

TEL: 03-3740-0970; FAX: 03-3740-0975

2007 年 12 月 13 日受付

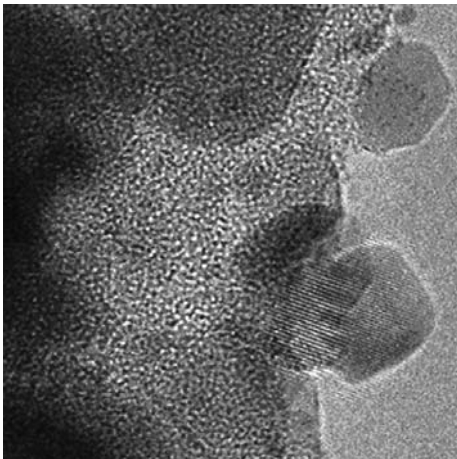


図2 圧力 $p=7.2$ mbar (72 Pa), 温度 $T=470^\circ\text{C}$ の窒素ガス雰囲気下における酸化ニッケル粒子。資料提供 R. Sharma.

拓かれることになる。

本稿では TEM における差動排気方式によるその場観察の現状について述べ、取差補正を念頭におき触媒やナノ材料といった材料分野での研究目標に対してどのような可能性が開かれるか述べる。

2. その場実験

様々な材料の特性を評価するためにその場観察用 S/TEM が適用可能な分野はいくつか存在する。ETEM で制御可能な環境条件の内、昇温下での気相-固相間の反応を観察、制御することでナノスケール材料の特性評価を行う分野が注目されている。この観察で動的な構造変化と形態変化の情報が得られ、分析と理論的なシミュレーションを組み合わせることで新たな材料の情報を得ることが可能となる。

動的な実験に対して高分解能 ETEM を利用した初期の応用例としては McKelvy, Sharma, Glausinger^{12,13)} によるものがある。Sharma と Weiss¹¹⁾ は ETEM の構造について詳細に述べており、当時の分解能レベルにおいてエネルギーフィルタ (EFTEM) とエネルギー損失分光法 (EELS) を組み合わせることによる有効性について触れている。またシリカ上へのアルミニウムの蒸着は Drucker ら¹⁴⁾ によって報告されている。ここではトリメチルアミンを 400 mtorr (~ 53 Pa) まで昇圧し温度を 200°C まで加熱する条件下で実験を行っている。同時期には水に関連した研究も行われており、異なる相対湿度における塩化ナトリウムの粒子の挙動¹⁵⁾ や酸化マグネシウムの反応についても報告が行われている¹⁶⁾。

触媒反応における構造と活性の関係を研究する分野においても、その場で活性な触媒位置における構造変化と生成物を観察することが可能な ETEM が注目されている。現在では、ファセットや原子レベルでのステップ、触媒と担持材料との間の界面といった触媒粒子の微細な表面構造が大きな役割を果たしていることが認知されてきている。例えば、Hansen ら¹⁷⁾ は Cu/ZnO 触媒ナノ結晶の動的な形状変化を検

討している。その中ではそれぞれ全圧が 1.5 mbar (15 Pa) の水素ガス下と水素ガスと水蒸気の混合条件下において温度 220°C における銅ナノ結晶の像を得ている。そこで指摘されているように、鉄、ニッケル、銅といった産業分野において重要な触媒の結晶格子面間隔を観察するには、空間分解能が少なくとも 1.8 オングストロームは必要となる。この触媒系に対する彼らの研究ではその場 TEM 観察においても 1.4 オングストロームまでの分解能が達成出来ていることを報告している。その他にこの系におけるファセットの役割例としては、Helveg と Hansen¹⁸⁾ による研究に示されている。その他の研究においても、Sharma ら¹⁹⁾ はセリアを基とする触媒の還元反応を ETEM 観察と電子線回折を用いて行っている。実験は 2 torr (266 Pa) の水素ガス下で最終的に温度 800°C で行われており、酸素空孔が配列することによる超格子の存在と還元反応を関連付けることが可能となった。

ナノチューブの構造と特性はナノテクノロジーにおいて重要になっている。カーボンナノチューブとナノファイバーはバルク材とは異なる電氣的、磁氣的、機械的特性を有するため新たな材料として注目されている。カーボンナノファイバーのその場での触媒による成長については Helveg ら²⁰⁾ と Helveg と Hansen¹⁸⁾ によって報告されている。初めに水素雰囲気下の TEM において酸化ニッケルからニッケルナノ結晶を形成する。その後、メタンガスを導入することでナノ結晶はガスを分解しカーボンナノファイバーを形成する。同様の研究は Sharma や Iqbal によって、例えばアセチレン雰囲気中のカーボンナノチューブの成長について行われている。シングルウォール・カーボンナノチューブ (SWCNTs) はモリブデンとマグネシウム酸化物の触媒を用いアセチレンガスが 300 mtorr (40 Pa)、温度 750°C で形成することが観察されている。一方、マルチウォール・カーボンナノチューブ (MWCNTs) は同一のガス条件下でニッケル触媒を用い温度 450°C で形成される。これらのその場で成長したナノチューブの特性はラマン分光法で分析されており、それぞれ SWCNT と MWCNT の分析結果を示し観察結果とよく一致していた。Sharma ら²¹⁾ は MWCNT の形状を説明するために、六員環の形成と欠陥消滅における炭素原子の供給バランスについて検討を行っている。最近の研究では、Hofmann ら²²⁾ はシリカ上のニッケルナノ粒子によって触媒反応したカーボンナノファイバーの成長の検討を行っている。この研究においても触媒粒子の動的な形状変化の観察を行っておりその観察結果を図 3 に示す。注目すべき点としては、液状の挙動を示すにも関わらずニッケルのナノ粒子は反応中に結晶性を維持していることが報告されている。またナノワイヤーはセンサーや LED といったデバイスへの応用が考えられており、その電氣的特性ゆえ大きな注目を浴びている。その場観察 ETEM は昇温下でのガス雰囲気を得られるため、ETEM を用いることで例えばシリコンのように、加熱されたナノ金属粒子を起点として核形成と成長が起こるナノワイヤーの挙動を観察することが可能となる。

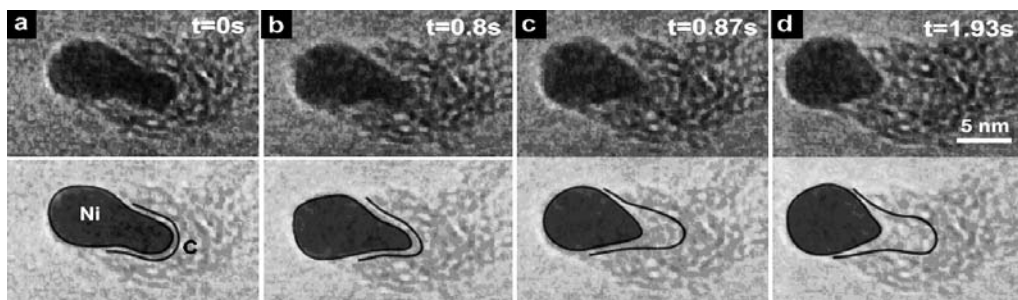


図3 (a)-(d) 時間経過に伴う ETEM 像変化. カーボンナノファイバーの成長が確認できる. (ガス; 3:1 $\text{NH}_3:\text{C}_2\text{H}_2$, $p=1.3\text{mbar}$ (13 Pa), $T=480^\circ\text{C}$). 下図はニッケル触媒の形状変化と炭素-ニッケル界面の模式図. 文献22). より許可を得て転載.

3. 球面収差の補正

球面収差は電子線を収束させるために用いる電磁レンズに不可避の欠陥である. 具体的にはこの収差によって対物レンズの周辺部を通過する電子は光軸付近を通過する電子線とは異なる位置に焦点を結ぶ. しかしながら異なる符号の球面収差を発生する六極子の収差補正器を用いることでこのようなレンズの収差を打ち消し合わせることが可能となる. 図4 (a) と (b) に収差補正の有無による光路の二つの状況を示す. 鏡筒の設計と加速電圧の可変といった改良^{25,26)}とともに Rose²³⁾ によって提案され後に Haider ら²⁴⁾ によって実現した球面収差を補正するこの手法は, S/TEM 像観察の能力に大きな革新をもたらした.

収差が補正されていない装置においては, 点物体からの像強度は球面収差係数 C_s によって定められる領域に広がる. その領域はレンズの焦点距離 f の三乗に比例する ($C_s \propto f^3$). これは像の非局在化をもたらす像解釈を困難にすると同時に, 高分解能像における原子位置の特定を困難にする. 球面収差補正はこれらの問題を解消し, 個々の原子の位置を特定し界面などの構造を観察することが可能となる. 加えて, 収差補正によって炭素や酸素といった軽元素が識別され, さらに単原子や原子コラムを観察することが出来る. こうして像分解能はサブオングストロームレベルまで到達し, 晶帯軸に沿った原子列の間の距離を明瞭に観察することが可能となった. 図5 に球面収差補正 TEM によって観察された金ナノ粒子を示す.

収差補正技術によってもたらされた分解能の向上による副産物として, TEM の対物レンズのポールピースギャップを広く取っても同様なサブオングストロームの分解能を達成することが可能となった点が挙げられる. これによって対物レンズギャップ間にさらに大きな空間を必要とする特別な試料ホルダーを必須とするその場実験でさえも高分解能と両立出来る.

4. サブオングストローム分解能でのその場実験

前章で述べたように, 球面収差 C_s は焦点距離を長く取ると増加する. このことは分解能の向上のためには球面収差を小さくすると試料室の空間に大きな制限を加わることを意味

する. しかし C_s コレクタを用いることで, 色収差 C_c が分解能を制限しない範囲内の約 10mm 程度まで焦点距離を増加させることが可能となる. すなわち C_s コレクタによって焦点距離と球面収差の関係を切り離すことが可能となる. それゆえより長い作動距離 (広いギャップ) が, 導入ガスによる散乱効果を無視したと仮定して分解能を犠牲にすること無く達成することが可能となった. その場観察においては, 試料室周りに様々な実験を行うための空間を必要としており, 最新の C_s コレクタ技術によりもたらされた大きなポール

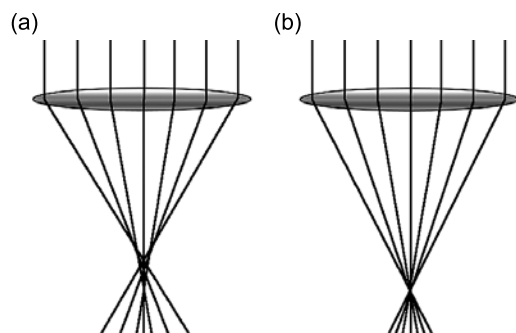


図4 球面収差 C_s による影響 (a) と補正後 (b) を示す光路模式図. 色収差 C_c も同様の影響を与えるが, それは電子線のエネルギーの違い (波長) によって生じる.

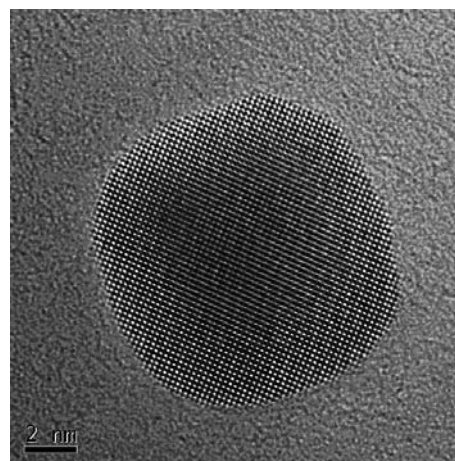


図5 球面収差補正 TEM による金ナノ粒子. 最表面の原子構造を明瞭に示す. スケールマーカーは 2nm. Bert Freitag 氏の協力による.

ピースギャップと高い安定度のレンズとを組み合わせること
で、その場実験の制約が取り除かれることになる。

これらの新たな組み合わせによって様々な新しい結果が得られる。すなわちナノ粒子中の動的な組成変化を特定し、界面における原子位置を識別することが可能になる。また酸化物のような化合物の形成における核形成の初期段階を観察することが可能となり、同様に融解や凝固の相変態を原子レベルで観察することも出来る。また、安定相と準安定相の観察や異なる結晶、非晶質への変化も観察可能となる。最近のその場観察によって、ナノチューブやナノファイバー、ナノワイヤーの成長機構が示唆されており、サブオングストロームレベルでの観察によって更に原子レベルでのこれらの課程の知見を得ることが可能となる。

また球面収差補正 STEM と高いエネルギー分解能が得られるモノクロメータを備えたエネルギー損失分光法 (EELS) を用いれば、高い位置精度を維持しながら正確な組成と構造の評価が容易となる。

更に将来を見据えれば、色収差補正装置を導入することで焦点距離に対する自由度が更に大きくなり、試料室の空間をより大きく取ることが実現し更に多機能な試料ホルダーや検出器を組み込むことが可能となる。そのほかの開発としては、ガスを高い圧力に保持する環境セルがあり、室温やそれ以上の温度で水蒸気の維持が可能となる。また今後はグローブボックスから電子顕微鏡へ、そして異なる装置間での試料の取り扱いと搬送方法が次第に重要になる。これによって現在可能なその場実験の応用範囲を大幅に広げることになる。

5. おわりに

現在のナノテクノロジーの革命は、原子や分子レベルでの相互作用が最終的に材料のバルクの挙動を決定するという事実を確認する所から始まった。サブオングストロームの空間分解能を有する観察や分析手法が利用可能になることは、ナノテクノロジーのロードマップにおける大きな一歩となる。新しい収差補正装置によって明瞭に個々の原子がはっきりと識別できる像が取得可能となり、その場実験における原子レベル構造の直接解釈によってナノテクノロジーに革新がもたらされることになる。その性能は、高い要求レベルの新しい応用分野や材料の解析において実証されることになる。様々な実験を可能とする試料室の十分な空間、動的実験のための試料ホルダー、S/TEM 観察における試料への電子線損傷を低減する最適な加速電圧の選択、などの条件は、科学的な研究を成功させる上での重要なポイントとなる。加えて、ナノテクノロジーの研究においては、原子レベルでの動的なナノ構造の振る舞いを理解する必要性が高まっている。これらの先進の S/TEM を応用することで様々なプロセスを理解することが可能となり、温度やひずみ量、電気、磁気的特性、気相-固相や液相を媒介とした反応といったパラメータが原子レベルでの特性評価や合成に非常に重要な役割を果たすことになる。

謝 辞：執筆にあたり有用な助言を頂いた Dr Bert Freitag と Prof Rafal Dunin-Borkowski に感謝する。

文 献

- 1) Stokes, D.J.: Recent advances in electron imaging, image interpretation and applications: environmental scanning electron microscopy. *Philosophical Transactions of The Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 361(1813), 2771-2787 (2003)
- 2) He, C. and Donald, A.M.: *Journal of Materials Science*, 32, 5661-5667 (1997)
- 3) Jenkins, L.M. and Donald, A.M.: *Langmuir*, 15, 7829-7835 (1999)
- 4) Stelmashenko, N.A., Craven, J.P., Donald, A.M., Terentjev, E. and Thiel, B.L.: *J. Microscopy*, 104(2), 172-183 (2001)
- 5) Jenkins, L.M. and Donald, A.M.: *Scanning*, 19, 92-97 (1997)
- 6) Rossi, M.P., Ye, H.H., Gogotsi, Y., Babu, S., Ndungu, P. and Bradley, J.C.: *Nano Letters*, 4(5), 989-993 (2004)
- 7) He, C. and Donald, A.M.: Morphology of Core-Shell Polymer Lattices during Drying. *Langmuir*, 12(26), 6250-6256 (1996)
- 8) Thiel, B.L. and Donald, A.M.: In Situ Mechanical Testing of Fully Hydrated Carrots (*Daucus Carota*) in the Environmental SEM. *Annals of Botany*, 82, 727-733 (1998)
- 9) Stokes, D.J. and Donald, A.M.: *Journal of Materials Science*, 35, 599-607 (2000)
- 10) Rizzieri, R., Baker, F.S. and Donald, A.M.: *Review of Scientific Instruments*, 74(10), 4423-4428 (2003)
- 11) Sharma, R. and Weiss, K.: *Microscopy Research and Technique*, 42(4), 270-280 (1998)
- 12) McKelvy, M.J., Sharma, R. and Glaunsinger, W.S.: *Solid State Ionics*, 63-5, 369-377 (1993)
- 13) McKelvy, M.J., Sharma, R. and Chizmeshya, A.V.G.: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(5-6), 888-895 (2006)
- 14) Drucker, J., Sharma, R., Weiss, K. and Kouvetakis, J.: *Journal of Applied Physics*, 77(6), 2846-2848 (1995)
- 15) Wise, M.E., Biskos, G., Martin, S.T., Russell, L.M. and Buseck, P.R.: *Aerosol Science and Technology*, 39, 849-856 (2005)
- 16) Gajdardziska-Josifovska, M. and Sharma, R.: *Microscopy and Microanalysis*, 11(6), 524-533 (2005)
- 17) Hansen, P.L., Wagner, J.B., Helveg, S., Rostrup-Nielsen, J.R., Clausen, B.S. and Topsøe, H.: *Science*, 295(5562), 2053-2055 (2002)
- 18) Helveg, S. and Hansen, P.L.: *Catalysis Today*, 111(1-2), 68-73 (2006)
- 19) Sharma, R., Crozier, P.A., Kang, Z.C. and Eyring, L.: *Philosophical Magazine*, 84(25-26), 2731-2747 (2004)
- 20) Helveg, S., Lopez-Cartes, C., Sehested, J., Hansen, P.L., Clausen, B.S., Rostrup-Nielsen, J.R., Abild-Pedersen, F. and Norskov, J.K.: *Nature*, 427, 426-429 (2004)
- 21) Sharma, R., Rez, P., Brown, M., Du, G.H. and Treacy, M.M.J.: *Nanotechnology*, 18(12), (2007)
- 22) Hofmann, S. et al.: *Nano Letters*, 7(3), 602-608 (2007)
- 23) Rose, H.: *Optik*, 85(1), 19-24 (1990)
- 24) Haider, M., Uhlemann, S., Schwan, E., Rose, H., Kabius, B. and Urban, K.: *Nature*, 392(6678), 768-769 (1998)
- 25) Kujawa, S., Freitag, B. and Hubert, D.: *Microscopy Today*, July 2005, 16-21 (2005)
- 26) Hubert, D.H.W.: *Laboratory News*, January: 16 (2007)