

高圧力・高分解能タイプの環境 TEM の開発と応用

吉田 秀人*, 竹田 精治

^a大阪大学大学院理学研究科物理学専攻, CREST-JST

キーワード：環境制御型透過電子顕微鏡, カーボンナノチューブ, 透過型電子顕微鏡像シミュレーション

1. はじめに

環境制御型透過電子顕微鏡（環境 TEM）は気体と固体の反応を原子分解能で観察することのできる極めて強力な装置である。環境 TEM が貢献できる研究分野は、ナノサイエンス、触媒化学、バイオテクノロジーと幅広い。近年、TEM の分解能の向上と、気体圧力制御機構の改良により、高分解能と高圧力とを両立した環境 TEM が開発されつつある。本稿では、現在大阪大学にて稼働している、高圧力・高分解能タイプの環境 TEM を紹介する。また、環境 TEM 観察の実例として、カーボンナノチューブの成長過程のその場観察結果を紹介する。さらに、これまで詳細な議論がなされていない、気体分子による電子散乱を考慮にいたした TEM 像シミュレーションについても述べる。

2. 高圧力・高分解能環境制御型透過電子顕微鏡の開発

CREST-JST プロジェクトにより、差動排気方式による環境 TEM (FEI 社製, 図 1 (a)) が大阪大学に納入され稼働している。この環境 TEM は、最大加速電圧 200kV の電界放射型 TEM をベースにして新規に開発され、差動排気機構により電子銃周辺などの鏡筒内を高真空に保ちつつ、試料の周囲を高い圧力のガス (2kPa 以上) で満たすことができる。図 1 (b)-(d) は金多結晶の高分解能 TEM 像であり、2kPa の窒素ガス雰囲気中においても金の格子縞が観察されている。TEM の空間分解能の指標である情報伝達限界は、2kPa の窒素ガス雰囲気中において、0.16nm 程度にまで到達しており (図 1 (g)), 本環境 TEM は現時点で世界最高の到達圧力と空間分解能を有している。

3. カーボンナノチューブ成長過程のその場観察

カーボンナノチューブ¹⁾は特徴的な電子的・機械的性質を示すため、基礎から応用まで多岐に渡って研究されている。特に興味深い性質として、単層カーボンナノチューブ²⁾はその構造 (直径・カイラリティ) に依存して、金属になったり半導体になったりすることが知られている³⁾。金属・半導体カーボンナノチューブを作り分けることは応用上極めて重要な課題であるが、現時点では実現には至っていない。また、カーボンナノチューブを配線材料として利用するためには、成長方向や成長サイトを制御することが必要である。これらカーボンナノチューブの成長制御を実現するには、カーボンナノチューブの成長メカニズムを解明する必要があると考えられている。カーボンナノチューブの成長過程をその場観察することは、その成長メカニズムの解明にとって最も有効な手段である。我々は環境 TEM を用いて、カーボンナノチューブの成長過程をその場観察している⁴⁾。

図 2 は、多層カーボンナノチューブがコバルト触媒から成長する過程のその場観察結果である。基板は酸化シリコン、原料ガスであるエタノールの圧力は 10Pa、成長温度は 650°C である。電子照射損傷を低減させるために、観察時の加速電圧は 120kV にしている。エタノールを原料ガスとしたカーボンナノチューブ成長過程の、その場環境 TEM 観察は本研究で初めて行われたものである。エタノールは熱分解して反応性気体を生成するため、試料加熱用ヒーターの損傷が激しいので実験には注意が必要である。球状のコバルト触媒 (図 2 (a)) が徐々に変形し (図 2 (b)-(d)), その後基板から浮き上がり (図 2 (e)), その瞬間に多層カーボンナノチューブが成長した (図 2 (f))。その後、成長は停止するが、コバルト触媒の周囲には、回折コントラスト (図 2 (g), (h) の点線内) が観察された。これは、コバルト触媒が固化して結晶となっていることを示している。カーボンナノチューブ成長中におけるコバルト触媒の状態 (固体、液体、あるいは部分的に溶融した固体) については、現在議論されている重要な問題であり、より詳細なその場観察により

Hideto Yoshida and Seiji Takeda: Development and application of high pressure and high-resolution environmental transmission electron microscope

^a 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

TEL: 06-6850-5753; FAX: 06-6850-5759

* E-mail: yoshida@tem.phys.sci.osaka-u.ac.jp

2007年11月14日受付

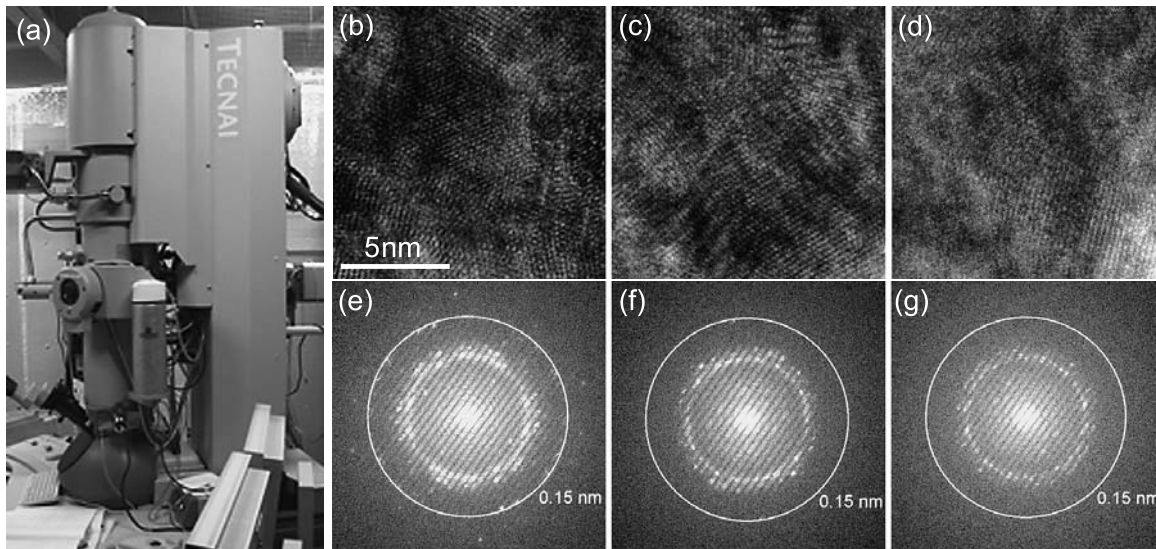


図1 (a) 新規に開発した環境 TEM. (b) 真空中, (c) 窒素ガス 1kPa, (d) 窒素ガス 2kPa 中の金多結晶の高分解能 TEM 像と, (e), (f), (g) それぞれのフーリエ変換像. (b)-(d) の高分解能 TEM 像は, わずかに撮影位置を変えた二枚の像を重ね合わせた像であり, それらのフーリエ変換像 (e)-(g) にはヤング縞が現れている.

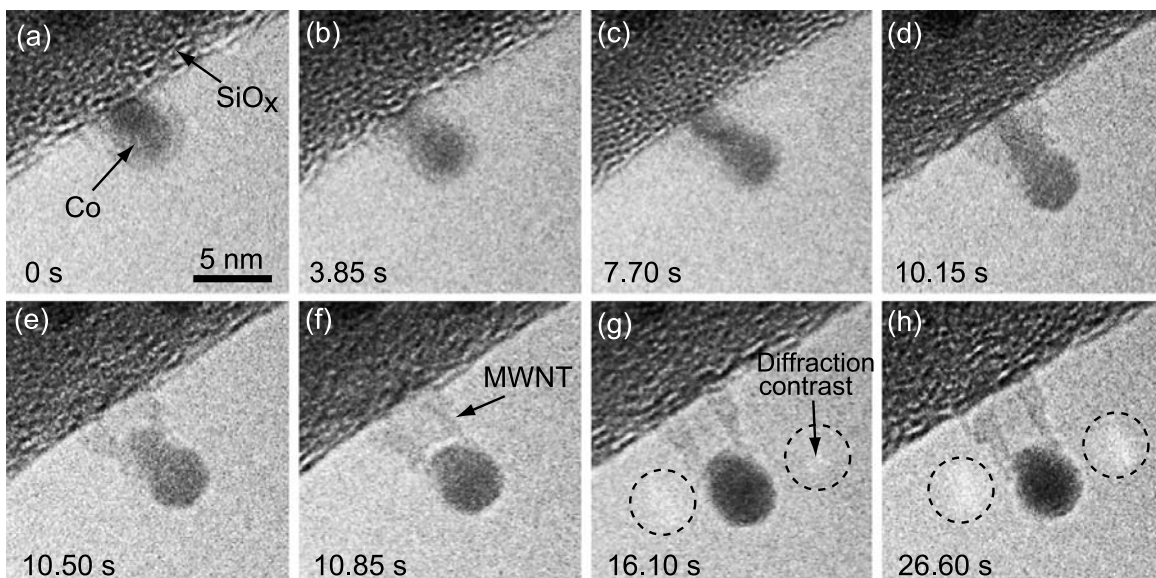


図2 多層カーボンナノチューブの成長過程のその場環境 TEM 観察.

明らかにされると期待される.

多くの多層カーボンナノチューブが成長方向を激しく変化させながら成長している様子も, その場環境 TEM 観察された. 図3に示しているように, カーボンナノチューブが成長中にスイングしている様子が観察された. また図4のように, 成長方向が回転しているカーボンナノチューブも観察された. このように成長方向が変化する原因としては, ①カーボンナノチューブ同士の相互作用, ②触媒からの炭素析出速度の触媒位置不均一性, ③触媒微粒子の動き, などが考えられる. 図3中のカーボンナノチューブ A にカーボンナノチューブ B が近づき接触したときに, カーボンナノチューブ A が大きくスイングしていることから, カーボン

ナノチューブ B から A に運動エネルギーが伝達された可能性がある. ②はカーボンナノコイルの成長モデルとして提案されている⁵⁾.

カーボンナノチューブ成長その場観察 (図3, 4) は, カーボンナノチューブのピラー間架橋成長メカニズムに関して, 本間らがその場 SEM 観察に基づいて提案していたモデル⁶⁾を裏付ける結果と考えられる. カーボンナノチューブは成長中にスイング, 回転しており, その成長方向は大きく変化している. したがって, 最近接ピラーに接触する可能性が最も高い. 一度ピラーに接触すると, 分子間力によりカーボンナノチューブはピラーに固定され架橋する. ピラーに接触したカーボンナノチューブがその後も成長し続けるかどうかは,

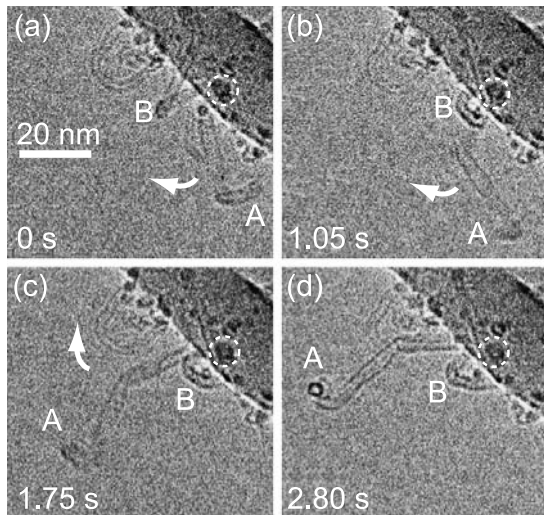


図3 カーボンナノチューブのスイング。基板は酸化シリコン，触媒はコバルト，原料ガスのアセチレンの圧力は10Pa，成長温度は600°C。

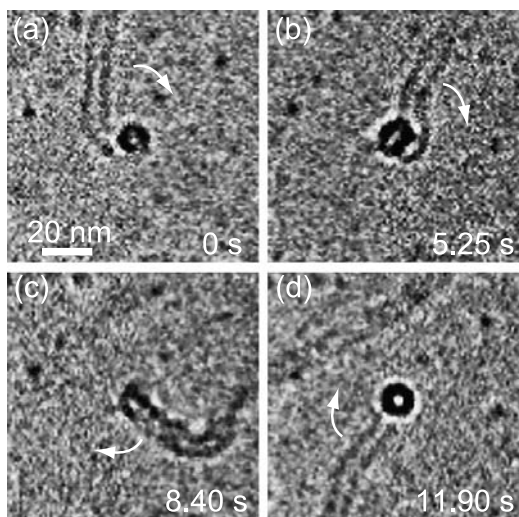


図4 カーボンナノチューブの回転。成長条件は図3の場合と同じ。

成長条件に依存すると考えられる。我々のその場観察条件下では、一度基板と完全に接触したカーボンナノチューブは成長が停止した。基板と半分ほど接触したカーボンナノチューブは、基板にその成長を阻害されながらも、不連続に成長する様子が観察されている⁴⁾。

4. 環境制御型透過電子顕微鏡像シミュレーション

これまで示してきたように、環境TEMは固体と気体の反応を直接観察することのできる極めて強力な実験装置である。しかしながら、気体分子がTEM像に与える影響を理論的に考察したという報告はなされていなかった。我々は、気体分子による電子散乱の影響を取り込んだ、気体中の固体のTEM像(環境TEM像)をシミュレートする方法を考案した⁷⁾。

環境TEM像をシミュレーションするために、図5(a)に示したようなスーパーセルを構築する。スーパーセルの中

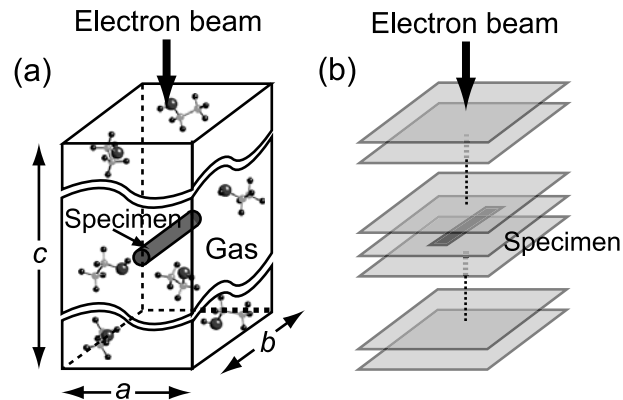


図5 (a) 気体中の固体試料を表すスーパーセル。(b) スーパーセルをスライスに分割したもの。

心に薄膜試料を置き、その周囲に任意の圧力に相当する気体分子をランダムに配置する。このスーパーセルに対して、マルチスライス法⁸⁾でTEM像をシミュレートする。すなわち、図5(b)のように、スーパーセルを電子線の入射方向にスライスし、それぞれのスライス内にある原子を二次元平面に投影する。各二次元平面は位相格子とみなすことができる。これら位相格子による電子散乱と、位相格子間の電子の伝播を計算することで、スーパーセル下面での電子の波動関数を求める。これにより、気体分子の影響を取り込んだTEM像が計算されるが、この計算には気体分子の動きが含まれていない。電界放射型電子銃の電子放出効率⁹⁾は1ピコ秒間に1個程度であり、1ピコ秒間に気体分子は1ナノメートル程度動く。そのため各電子は異なる気体分子分布によって散乱されることになる。これは、格子振動の電子回折と同様の理論である⁹⁾。気体分子の影響をシミュレーションに取り込むため、気体分子の座標を変えてシミュレートして得られた複数の像を重ねて平均を取り、最終的に一枚の環境TEMシミュレーション像を得る。

このシミュレーション方法を、エタノールガス中の単層カーボンナノチューブに適用した例を示す⁷⁾。エタノールガス圧を0(真空)から665Paまで変化させた時の、3種類の異なる構造を持つ単層カーボンナノチューブのシミュレート像とそのフーリエ変換像を図2に示す。ガス中の各シミュレーション像は、異なるガス分子分布に対して得られた20枚のシミュレート像を重ね合わせて平均を取ることによって得ている。ガス圧が大きくなるにつれて、単層カーボンナノチューブの像はぼやけていくが、輪郭は明瞭に観察できている。また、フーリエ変換像にはガスによる散乱の影響がハローとなって現れているが、単層カーボンナノチューブの構造由来のスポットが665Paのエタノールガス中においても確認できる。これらのシミュレーション結果は、665Paのエタノールガス中にある単層カーボンナノチューブの構造を決定することが原理的に可能であることを示している。このことから、環境TEM内で、単層カーボンナノチューブの成長と構造決定を同時に行うことができると考えられる。

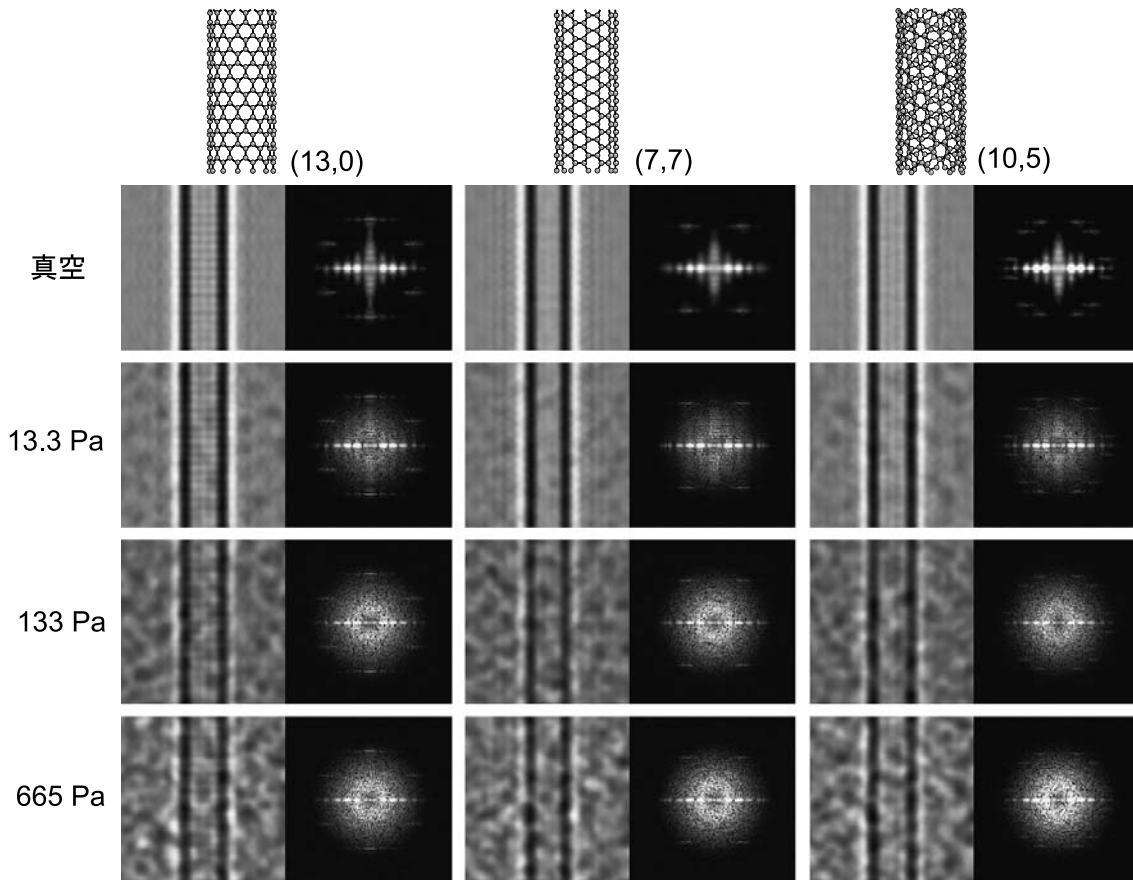


図6 ジグザグ型 (13, 0), アームチェア型 (7, 7), カイラル型 (10, 5) 単層カーボンナノチューブの環境 TEM 像とそのフーリエ変換像のガス圧依存. (n, m) はカイラル指数³⁾. 加速電圧 200kV, 球面収差係数 1.2mm, 焦点外れ量の変動値 8nm, 焦点外れ量 -57.4nm.

5. まとめ

本稿では、新規に開発した高圧力・高分解能タイプの環境 TEM を紹介し、応用例としてカーボンナノチューブの成長その場観察の結果を紹介した。また、気体分子が TEM 像に及ぼす影響を考慮した像シミュレーション法を提案した。近年、環境 TEM の性能向上は目覚しく、カーボンナノチューブの成長その場観察^{4,10~12)}のみならず、触媒反応の直接観察¹³⁾などにも用いられ、興味深い成果が得られている。今後、球面収差補正技術を組み合わせることにより、さらに高分解能で固体と気体の相互作用を直接観察可能になることが予想される¹⁴⁾。環境 TEM が今後ますます重要な装置になることは間違いない。

謝 辞

本研究は JST-CREST (研究代表者: 本間芳和教授 (東京理科大学)) による成果である。また本稿で取り上げた高圧力・高分解能タイプの環境 TEM の開発には、日本 FEI 社より多大な御協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) Iijima, S.: *Nature*, **354**, 56-58 (1991)
- 2) Iijima, S. and Ichihashi, T.: *Nature*, **363**, 603-605 (1993)
- 3) Hamada, N., Sawada, S. and Oshiyama, A.: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579-1581 (1992)
- 4) Yoshida, H., Uchiyama, T. and Takeda, S.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L917-L919 (2007)
- 5) Pan, L., Zhang, M. and Nakayama, Y.: *J. Appl. Phys.*, **91**, 10058-10061 (2002)
- 6) Homma, Y., Takagi, D. and Kobayashi, Y.: *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 023115-1-023115-3 (2006)
- 7) Yoshida, H. and Takeda, S.: *Phys. Rev. B*, **72**, 195428-1-195428-7 (2005)
- 8) Cowley, J.M. and Moodie, A.F.: *Acta Cryst.*, **10**, 609-619 (1957)
- 9) Wang, Z.L.: *Elastic and Inelastic Scattering in Electron Diffraction and Imaging*, Plenum Press, New York, 1995
- 10) Helveg, S., López-Cartes, C., Sehested, J., Hansen, P.L., Clausen, B.S., Rostrup-Nielsen, J.R., Abild-Pedersen, F. and Nørskov, J.K.: *Nature*, **427**, 426-429 (2004)
- 11) Sharma, R. and Iqbal, Z.: *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 990-992 (2004)
- 12) Hofmann, S., Sharma, R., Ducati, C., Du, G., Mattevi, C., Cepek, C., Cantoro, M., Pisana, S., Parvez, A., Cervantes-Sodi, F., Ferrari, A.C., Dunin-Borkowski, R., Lizzit, S., Petaccia, L., Goldoni, A. and Robertson, J.: *Nano Lett.*, **7**, 602-608 (2007)
- 13) Hansen, P.L., Wagner, J.B., Helveg, S., Rostrup-Nielsen, J.R., Clausen, B.S. and Topsøe, H.: *Science*, **295**, 2053-2055 (2002)
- 14) Takeda, S. and Yoshida, H.: *Microsc. Microanal.*, **10** (Suppl 2), 19 (2004)