

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04824

研究課題名(和文) ガス環境TEMその場観察法は真に材料とガスとの反応を観察しているのか？

研究課題名(英文) Is an in-situ gas environment TEM truly showing the reaction between materials and gases?

研究代表者

徳永 智春 (Tokunaga, Tomoharu)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：90467332

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：電子線照射中の窒素ガス雰囲気中には、気体分子のイオン化に伴うイオンと電子が発生していることが明らかになり、発生したイオンは $N_2^+$ イオンであることが判明した。つまり電子線照射中のガス環境はガスだけではなく、イオンも存在していることを見出した。この雰囲気中にCr203を保持したところ、窒化されていることが判明した。電子線照射中のガス雰囲気における試料観察はイオンの影響も考慮する必要がある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガスと材料の反応を観察することが可能と考えられてきたガス環境その場観察手法は、ガスと材料の反応だけではなく、電子線照射に伴って発生するイオンとの反応が含まれる可能性が考えられた。ガス環境その場観察から得られた研究成果を再検証する必要があると共に、発生するイオンを除去した環境を形成する必要があると考えられた。

研究成果の概要(英文)：It was found that ions and electrons associated with the ionization of gas molecule were generated in the nitrogen gas atmosphere during electron beam (EB) irradiation, and the generated ions were found to be  $N_2^+$  ions. This result indicates that not only gas but also ions are present in the gas environment during EB irradiation. When Cr203 was kept in this atmosphere, it was found to be nitrified. Researchers should consider the effect of ions when observing specimens in a gas atmosphere during EB irradiation.

研究分野：ガス環境電子顕微鏡

キーワード：ガス環境TEM イオン化

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

機能材料や構造材料に限らず近年の材料開発は、材料を原子レベルでコントロールすることにより進められている。これら材料開発の進展は材料作製機器の高性能化によるところも大きいですが、TEM、走査プローブ顕微鏡や大型加速器を利用した材料評価手法の発展により、原子の位置と材料の特性を一対一で対応させることができるようになったことも大きな要因である。これらの手法は静的な評価手法であるが、最近では材料が実際に作製及び、使用されている環境下において動的な変化を明らかにする「その場観察法」が開発され利用されている。特にガス環境 TEM その場観察法は、原子レベルでリアルタイムに材料とガスの反応過程を観察し分析する手法であり、これによりガス雰囲気中に置かれた材料に起こる様々な物理的現象が原子レベルで解明されている。

このようにガス環境 TEM その場観察法は材料がガスと反応する過程を明らかにする手法であるが、観察中においても実際の反応と変わらない反応が進行しているという確証が必要となる。一般的に電子線が照射された雰囲気中の気体分子は、電子線との相互作用により衝突(弾性散乱)や励起(イオン化)といった影響を受けると共に運動エネルギーを得る。弾性散乱された気体分子は運動エネルギーのみを得るため、高速で移動する気体とみなすことができる。そのため、材料とガスとの反応確率は低下するものの材料との本来の反応を示す。一方で、励起によって発生するイオンは、本来の反応とは異なる現象を発現させてしまう。実際に申請者は異なった反応が進行している様子をこれまでにとらえており(着想に至った経緯に記述)、現在使用されているガス環境 TEM その場観察法は「電子線と気体分子の相互作用により発生した僅かなイオンの影響により材料と気体との真の反応過程を観察していないのではないか?」という疑問が生じている。このため、特に発展が目覚ましく、ガスとの反応を解明することが最重要となる、例えば触媒材料開発や酸化還元反応を必要とするセラミックス分野においては、ガス環境 TEM を使用することで誤った研究結果を導き出してしまう恐れがある。しかし、電子線照射中におけるガス環境 TEM 内のガス空間に関する研究はこれまで実施されておらず、本申請により電子線照射中のガス環境 TEM 内にどのようなイオンが発生しているかを明らかにし、材料への影響を解明する必要がある。

### 2. 研究の目的

電子線照射中のガス環境 TEM 内に①発生したイオンが、どれ程の密度で存在し、②どのようなエネルギー分布を有するかを明らかにすると共に、③発生したイオンの除去を試みる。これにより、従来にはない高い信頼性を有するガス環境 TEM その場観察法を世界に先駆けて作り出すことを目的とする。

### 3. 研究の方法

電子線が照射されているガス環境 TEM 内に発生するイオンの密度，及びエネルギー分布を明らかにするためには，発生したイオンを電流として取り出す必要がある．そのため，TEM の試料室に挿入することが可能な TEM ホルダー型の測定機器を作製する．電極は電子線が通過する孔を配した Ta 板である．孔は電子線の通過位置から 0.5-2.5mm の半径を有しており，それぞれの Ta 板を取り換えて電流測定を行うことで，イオンの寿命も明らかにすることが可能である．この Ta 板を取り付けるためのホルダーは，加工用 TEM ホルダーを改造し，外部から電極を TEM 内部に引き出すことが可能な電極ホルダーである．Ta 板に配された孔の中心に電子線を通し，外部から電圧を印可することでイオンを電流として検出する．

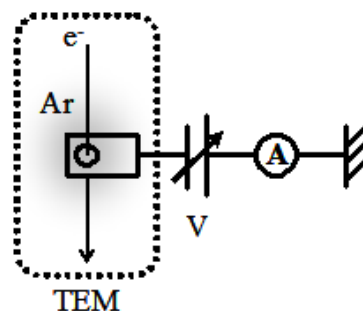


図 3: 発生したイオンの検知方法

イオン電流測定を実施する際に使用する TEM は，試料室のガス環境をコントロールが可能であり，また数百 kV から 1000kV までの幅広い電子線加速電圧を選択することが可能なガス環境 TEM (日本電子 1000KRS) である．TEM 試料室にガスを導入し，ガス圧をコントロールした後，電子線を照射し図 3 に示す回路図を用いて測定する．導入するガスの候補は数多く存在するが，希ガスの  $N_2$  を選択する． $N_2$  は電子線を照射し相互作用した場合，弾性散乱，イオン化と帯電といった 3 つの影響を受けることが考えられ，現象を理解しやすい気体である．

電子線照射開始後，電極に電圧を印可しイオン化や帯電した  $N_2$  によって得られる電流を測定し微分値からエネルギー分布を示す (図 4)．電荷付着し  $N_2^-$  となっていた場合には，正のバイアスを印可する必要がある．正のバイアスが印加されている場合，電子線を同時に検出してしまいう可能性があり，純粋な  $N_2^-$  を測定することができない． $N_2^-$  を測定する場合には，顕微鏡の電磁偏向器を利用することで電子線を試料室外に除外し，その直後の電流値を記録する．これらの手法を併用した測定を行い，電子線の加速電圧，ガス分圧，印可電圧や電極の孔径といったパラメーターを変化させることで，①電子線照射により発生するイオンの有無，②加速電圧とイオンの発生率依存性，③顕微鏡内におけるイオン寿命とイオンが有するエネルギーの分布と加速電圧依存性，といったデータを取得することにより，ガス環境中に電子線を照射することでガス環境がどのような状態に変化しているかを明らかにする．

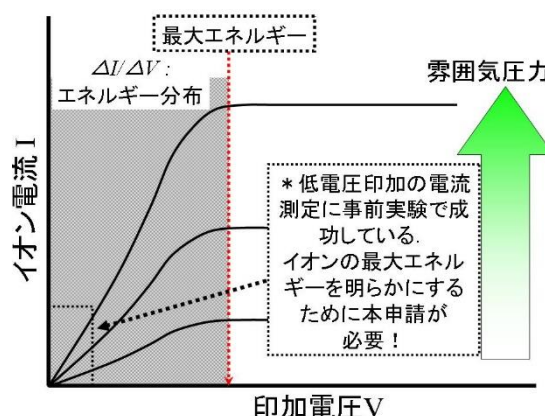


図 4:  $Ar^+$  イオンを検出した場合の予想データと情報

#### 4. 研究成果

$N_2$  雰囲気中に 3 で示した電極を挿入し，電子線が照射された TEM 内部の窒素ガス環境中から電流電圧 ( $I-V$ ) 特性を測定した結果，イオン電流とイオン化に伴う電子電流が観測され，窒素イオンが発生していることが判明した．また得られた  $I-V$  特性から気体のイオン化に伴って発生した電子密度，並びにイオン空間が有するエネルギー (プラズマ温度) を算出したところ，およそ  $10^{11} \text{ m}^{-3}$  と 1 eV の値を有するプラズマ空間に変貌していることが明らかになった．また，イオンの存在だけではなく，その他のイオンとは異なる活性種の存在の可能性に着目し研究を行

った。窒素ガス環境の圧力を細かく変化させ、空間に存在するイオン密度を算出したところ、圧力の増加に伴って、イオン密度が頭打ちする現象が観測された。圧力の上昇は照射電子線と気体分子の衝突確立を高めるため、それに伴い発生するイオンの数も増大すると考えられたが、実際には発生したイオンが、イオン化反応に伴い同じく発生した電子や照射電子線と結合し、電荷をもたない原子状窒素が発生したためイオン密度が低下したと考えられた。空間中に存在するイオンは EELS 分析から  $N_2^+$  であることが判明しており、 $N_2^+$  は電子と結合することで  $N_2^+ + e^- \rightarrow 2N$  の反応が起こることが知られており、このことから電子線照射された窒素ガス環境中には、原子状窒素の存在も示唆された。これらの結果は、電子線照射された窒素ガス環境中に高い反応性を有する活性種が複数存在することを示していることから、本来は起こりえない反応がガス環境 TEM では観察されていると考えられた。そこで、窒素雰囲気中において窒化することのない  $Cr_2O_3$  を  $N_2$  ガス環境 TEM その場観察し、観察後の試料の元素分析と高分解能 STEM 観察を行った。その結果、電子線照射中の窒素ガス環境中に保持した  $Cr_2O_3$  からは、窒素原子の存在を示すシグナルが検出された。ガスと材料の反応を観察することが可能と考えられてきたガス環境その場観察手法は、ガスと材料の反応だけではなく、電子線照射に伴って発生するイオンとの反応が含まれる可能性が考えられた。

本課題は、電子線照射中におけるガス雰囲気には、電子線照射によって引き起こされたイオンが存在し、そのイオンが材料と反応する可能性があるという重大な結果を突き付けている。これまで得られたガス環境 TEM その場観察から得られた研究成果を再検証する必要があると共に、発生するイオンを除去した環境を形成し、ガス環境その場観察を実施する必要がある。また、イオンを除去するだけでなく、積極的に観察試料に集中させることで、イオンとの反応を意図的に観察することや、形成されたプラズマ空間に外部から周波数特性を有する電界を印加することにより、周波数特性を有するプラズマ環境を形成させることが可能と考えられ、その環境中における材料の変化過程、プラズマ環境 TEM その場も実現することが可能と考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 TOKUNAGA T., SAITO K., KUNO K., HIGUCHI K., YAMAMOTO Y., YAMAMOTO T.	4. 巻 273
2. 論文標題 Removal of carbon contamination in ETEM by introducing Ar during electron beam irradiation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Microscopy	6. 最初と最後の頁 46 ~ 52
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/jmi.12759	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tomoharu Tokunaga, Takumi Kawakami, Kimitaka Higuchi, Yuta Yamamoto, Takahisa Yamamoto
2. 発表標題 Estimation of Ion Atmosphere Generated inside ETEM during Electron Beam Irradiation
3. 学会等名 AMTC6（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳永 智春, 河上 匠, 大川原 彩恵, 樋口 公孝, 山本 悠太, 山本 剛久
2. 発表標題 ガス環境TEM観察中に発生するイオン環境の調査
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河上 匠, 樋口公孝, 山本悠太, 徳永智春, 山本剛久
2. 発表標題 窒素雰囲気への電子線照射時に形成されるイオン環境の解析
3. 学会等名 顕微鏡学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳永智春, 川上匠, 久野孝平, 樋口公孝, 山本悠太, 山本剛久
2. 発表標題 電子線照射中におけるTEM内Ar雰囲気が発生するイオン環境
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 米澤 徹ら	4. 発行年 2020年
2. 出版社 R&D支援センター	5. 総ページ数 354
3. 書名 金属ナノ粒子の合成 / 構造制御とペースト化及び最新応用展開	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関