

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760674

研究課題名（和文）光触媒材料のための環境制御TEM試料ホルダーシステムの開発とその応用

研究課題名（英文）Development of a TEM specimen holder system for light irradiation

研究代表者

橋本 綾子（HASHIMOTO AYAKO）

独立行政法人物質・材料研究機構・表面構造・物性ユニット・研究員

研究者番号：30327689

研究成果の概要（和文）：

光触媒などの光機能材料のその場観察を目指し、TEM内に光照射環境を形成させる光照射TEM試料ホルダーシステムを開発した。開発や改造がしやすい試料ホルダーを利用した。ホルダー内に石英ロッドやガス配管を内蔵させ、試料に光を照射させたり、ガスを吹き付けられるようにした。さらに、電子線ホログラフィーを利用することで、光触媒やシリコン系太陽電池などの光機能材料の電場情報の解析を試みた。

研究成果の概要（英文）：

In this study, I developed a light irradiation specimen holder system for in-situ transmission electron microscopy (TEM) observation of photo functionalized materials such as photocatalysts. The TEM specimen holder includes a SiO₂ rod so that a specimen can be irradiated with UV-visible lights, and a gas nozzle so that gas can flow toward the specimen. Furthermore, electric fields of photo functionalized materials under light irradiation were analyzed by electron holography.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：材料科学・電子顕微鏡学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：透過型電子顕微鏡、その場観察、試料ホルダー、光エネルギー変換材料、観察環境制御

1. 研究開始当初の背景

TEMは、原子レベルの分解能を有する分析・解析手法として、材料研究やナノテクノロジーを支える重要なツールの一つである。さらに、空間分解能だけでなく、0.1 sほどの時間分解能もあわせもつ。そのため、試料の動的な挙動もとらえることができ、その場観察が以前から行われていた。しかしながら、TEM観察について、しばしば指摘される点は、TEM鏡体内は圧力 5×10^{-5} Pa以下であり、真空中暗所での観察ということである。多くの材料は、気相や液相中、高温・低温下などで使用されており、通常の

TEM観察結果では、作動時の材料について考察するのに不十分なことがある。そのため、近年、材料の作動環境に近い状態で観察するために、雰囲気や環境を制御する環境制御TEMが非常に注目を集めている。

TEM内の環境制御については、その歴史は非常に古く、1970～1980年代には世界各国で雰囲気制御が可能な様々なタイプのTEMがすでに開発されていた[1]。また、電子顕微鏡の性能の向上や収差補正機構の登場により、雰囲気制御下でも高分解能観察が可能になってきた[2]。そして、材料の発達とともに、2000年以降、環境制御のニーズが

高まり、雰囲気制御をはじめ様々な環境でのその場観察は非常に脚光を浴びるようになった。これにより、材料が作動する環境での電子顕微鏡観察・解析が可能となり、材料研究に貢献している。

2. 研究の目的

半永久的に枯渇しないクリーンなエネルギー源として太陽光は非常に注目されている。特に、近年、光エネルギーを利用した発電、水素生成、環境浄化などの必要性が高まり、光触媒や太陽電池の研究・開発競争が進んでいる。その多くは、新規材料や構造の模索、プロセスの改良などによる、高効率化、高寿命化、低コスト化である。しかし、試行錯誤的な要素が多く、そのため、原理、反応過程、動作メカニズム、劣化過程について、十分な理解が得られているとは言いがたい。エネルギー変換効率の抜本的な向上のためには、このような光機能材料の基礎的な理解が必要不可欠である。これらの反応は、主に原子や電子挙動に関わるものであるため、ナノスケールレベルでの構造や欠陥構造の解析、動的挙動の観察、反応種の化学分析が必要である。

本研究では、光機能材料の観察のために、照射下での観察を実現させる照射TEM試料ホルダーシステムを開発した。システムの動作確認を行った後、この照射試料ホルダーシステムを使い、さらに、電子線ホログラフィーを利用することで、照射下での光機能材料の電位情報を解析することを試みた。

3. 研究の方法

TEM内の環境制御方式を大別すると、TEMそのものに改造を加えるものと、試料ホルダーを改造するものがある。サイドエントリー型の試料ホルダーは、TEM本体とは独立しており、開発・改造がしやすく、既存のTEMを利用して環境制御TEMシステム開発が行える。そこで、試料ホルダーを用いて、光機能材料のその場観察用の照射TEM試料ホルダーシステムを構築した。

雰囲気制御には、隔膜方式、差動排気方式、ガス吹き付け方式などがある。本研究では、TEM試料ホルダーを利用して試料近傍にガスを吹き付けるガス吹き付け方式[3]を採用した。高い圧力雰囲気の形成は難しいが、隔壁方式のように隔壁による像質の低下がなく、高分解能観察に適していると考えた。また、一般的な差動排気方式のようなTEMへの大がかりな改造も不要である。さらに、照射についても、TEM本体に光導入機構を取り付ける方法[4]もあるが、本研究では試料ホルダーを利用した。

4. 研究成果

図1に照射TEM試料ホルダーシステムの概略図を示す。TEMは、市販のJEM-2100FおよびJEM-ARM200F（日本電子株式会社）を用いた。試料ホルダーはサイドエントリー型で、使用時に試料を乗せた先端部だけをTEM内に挿入する。光源やガス供給部は、TEM本体の近くに設置した。それらをTEM試料ホルダーと接続することにより、照射やガス導入を行う。

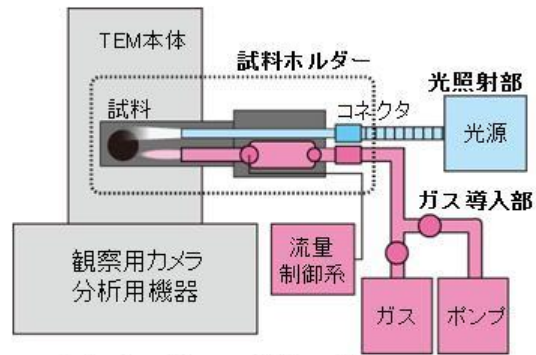


図1 照射TEM試料ホルダーシステム

図2 (a) に照射およびガス導入機構付きTEM試料ホルダー内部の概略図と、(b) に外観写真を示す。紫外線～可視光に対応できるように、直径0.6 mmの石英ロッドを内蔵させ、光源からの光を試料近傍に導入した。また、光源側では、ミラーを利用して、照射光の波長を選択できるようになっている。一方、ガス導入については、各種のガスを直径1 mm程度のパイプで試料近くまで導入し、最後はさらに細いノズル（サイズ変更可能）で試料近傍に吹きつけられるようにした。また、手持ち部分にガスリザーバタンクを内蔵し、振動の原因となるガス配管への接続をせずに、ガス吹き付けが可能となるようにした。

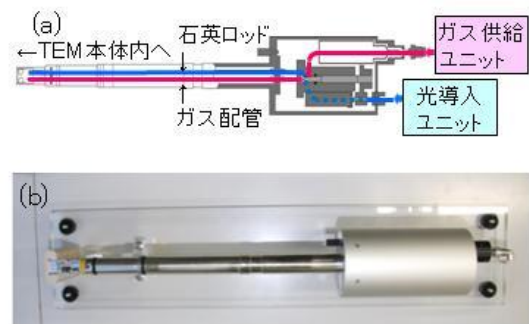


図2 照射およびガス導入機構付きTEM試料ホルダー (a) 概略図 (b) 概観写真

照射量の測定を行った。光源には、クセノンランプ (Cermax PE300BF) を用いた。図3に測定した照射光スペクトルを示す。試料ホルダーに導入する光量に対して1/25～

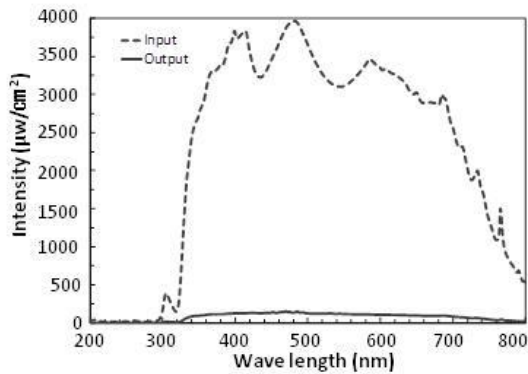


図3 照射光スペクトル

1/30の光が、試料に照射できることを確認した。この減少は、内蔵した石英ロッドの径と光源サイズの差に起因する。しかし、照射量は、 170 mW/cm^2 (紫外～可視光)であり、実験には十分使用できる光量であった。また、試料近傍の圧力測定には、ピラニーゲージの原理を利用し、フィラメントを取り付けて測定した。圧力測定そのものは行うことができたが、ガス吹きつけによる局所的な圧力上昇までは測定できず、観察中の実際の圧力測定は難しいと分かった。今後、ガス吹きつけ機構、圧力測定については改良をしていく予定である。

試料として、酸化チタンをベースにした光触媒とシリコン系の太陽電池を用意した。粉末状の光触媒は、エタノール中に分散させ、TEM試料用のグリッドに滴下させ、作製した。太陽電池は、リンなどのドーパントを注入させて、p層、i層、n層を形成させた。集束イオンビーム (FIB) 加工により断面試料を作製した。

光照射試料ホルダーに試料を装着し、光照射中と暗中で電子線ホログラムを撮影した。電子線ホログラムは、試料を通過した散乱波 (位相変化あり) と真空部分を通過した参照波 (位相変化なし) との干渉模様である。この画像を解析することで、微小領域の電場や磁場の変化を解析することができる。本研究で用いる試料は非磁性体であるので、電子線ホログラフィーを用いると、試料の電位情報を得ることができる。シリコン系の太陽電池では、電子顕微鏡観察やエネルギー分散型X線分光法ではp層、i層、n層を識別することができなかったが、ホログラフィーを用いることで、電位構造を調べることができた。さらに、ホログラムから位相を求めると、光照射中と暗中で、変化することが分かった。FIB加工による試料のダメージが、ホログラフィー結果に影響を与える。そこで、光照射の影響を調べるため、現在、詳しい解析、考察を行っている。また、光触媒では、電子線照射によるダメージが見られ、試料作製など再考す

る必要がある。

今後、TEM観察では構造解析が難しい有機薄膜太陽電池やナノスケールの光触媒材料などの解析に、本手法を応用し、光機能材料の構造や動作メカニズムの解明に貢献したい。

参考文献

- [1] 例えば、P. Butler and K. Hale., Practical Methods in Electron Microscopy, Amsterdam: North Holland, 9 (1981) 239.
- [2] 例えば、P.L. Gai and E. Boyes, Microsc. Res. Techniq. 72 (2009) 153.
- [3] T. Kamino et al., J. Electron Microsc. 54 (2005) 497.
- [4] K. Yoshida et al., Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 2542.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Ayako Hashimoto, and Masaki Takeguchi, In-situ observation of Pt nanoparticles on graphene layers under high temperature by aberration corrected transmission electron microscopy, Journal of Electron Microscopy, 査読有、61 巻、2012、409-413
DOI : 10.1093/jmicro/dfs060

[学会発表] (計11件)

- ① 橋本綾子、竹口雅樹、太陽電池材料の光照射下電子線ホログラフィー、日本顕微鏡学会第69回学術講演会、2013年05月20日～2013年05月20～22日、大阪。
- ② 橋本綾子、竹口雅樹、光照射下での太陽電池材料の電子顕微鏡観察、NIMS先端計測シンポジウム2013、2013年02月28日～2013年03月1日、つくば。
- ③ 橋本綾子、実動環境対応物理分析 TEMによるグラフェン上の触媒ナノ粒子の高温TEM観察、NIMS・AIST微細構造解析プラットフォーム 合同地域セミナー (招待講演)、2012年12月6日、つくば
- ④ 橋本綾子、グラフェン上の白金ナノ粒子高温その場観察、第3回日本顕微鏡学会 環境制御型電子顕微鏡研究部会 (招待講演)、2012年11月1日、名古屋。
- ⑤ Ayako Hashimoto, High temperature TEM observation of Pt nanoparticles on

graphene layers、第4回ナノ材料科学環境拠点 シンポジウム、2012年6月26日、つくば。

- ⑥ 橋本綾子、竹口雅樹、グラフェン上の白金ナノ粒子の高温その場観察、日本顕微鏡学会第68回学術講演会、2012年05月14~16日、つくば。
- ⑦ 橋本綾子、Control of observation environments in a transmission electron microscope by specimen holders、第3回ナノ材料科学環境拠点シンポジウム、2012年2月27日、つくば。
- ⑧ 橋本綾子、Xing JuanJuan、竹口雅樹、光照射 TEM 試料ホルダーの開発とその応用、NIMS先端計測シンポジウム2012、2012年2月23日、つくば。
- ⑨ 橋本綾子、光機能材料観察に向けた透過型電子顕微鏡試料ホルダーの開発、第18回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、2011年12月12日、東京。
- ⑩ 藤田大介、野口秀典、三石和貴、橋本綾子、石田暢之、グリーンイノベーションのためのナノスケール表界面計測、第41回結晶成長国内会議（招待講演）、2011年11月4日、つくば。
- ⑪ 橋本綾子、三石和貴、竹口雅樹、光触媒材料観察のための試料ホルダーシステムの開発、日本顕微鏡学会第67回学術講演会、2011年5月16~18日、福岡。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋本 綾子 (HASHIMOTO AYAKO)

独立行政法人物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・研究員

研究者番号：30327689

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし