

## 実動環境 TEM と電子線ホログラフィーの融合

表界面構造・物性ユニット 電子顕微鏡グループ 竹口 雅樹

### 1. 背景・目的

材料が実際に動作する状態もしくはそれに近い状態を実動環境と呼び、実動環境下におけるその場透過型電子顕微鏡法として、実動環境(TEM)の開発研究を行ってきた。特に近年注目されている環境・エネルギー材料研究において、実動環境下でのナノスケール解析が可能な様々な要素技術の開発研究を進めてきた。ベースとなる装置は JEM-ARM200F(照射レンズ系・結像レンズ系ともに球面収差補正機構を装備)であり、開発研究コンセプトとしては、TEM そのものの改造はほとんど行わずにアタッチメントと試料ホルダーのみで実動環境実験を可能とするというものである。実動環境 TEM による環境・エネルギー材料応用研究では構造観察のみならず EDS・EELS による組成分析や 3 次元観察、電子線ホログラフィーによるポテンシャル計測など総合的解析手法が必要不可欠である。環境エネルギー材料の研究では、そのデバイス動作時には構造変化よりもむしろ内部のポテンシャル変化のみ生じる場合が多く、電子線ホログラフィーによるポテンシャル変化の評価は重要である。ここでは太陽電池材料への応用例を紹介する。

### 2. 研究成果

太陽電池の光エネルギー変換効率向上は盛んに研究がおこなわれている。半導体 PN 接合は光起電のアクティブサイトでありその多層構造材料は有力な次世代太陽電池の一つとして注目を集めている。しかしながらその光起電機構は十分明らかにはされてはいない。そこで実動環境 TEM 内にて、半導体 PN 接合多層材料である  $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  に対し、光照射ホルダーを用いて光起電させながらそのポテンシャル分布の変化を電子線ホログラフィーによってその場観察を行った。図 1 a) はその観察結果の一例であり、中央付近を斜めに見える明るい帯は電子線が干渉して生じた干渉縞領域である(電子線ホログラム)。図 1 b) は電子線ホログラムをフーリエ変換法によって再生処理して得た位相像である。図中の点線枠内のコントラスト

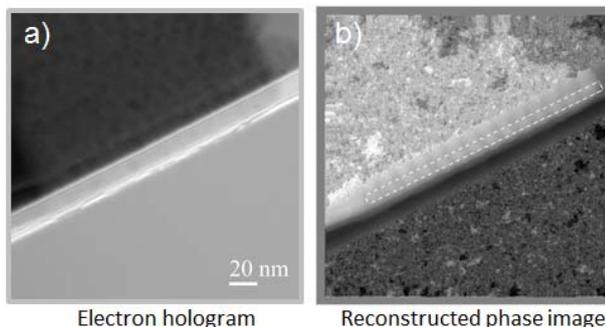


図 1.  $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  多層構造試料の電子線ホログラフィー観察結果. a)電子線ホログラム、b)位相像.

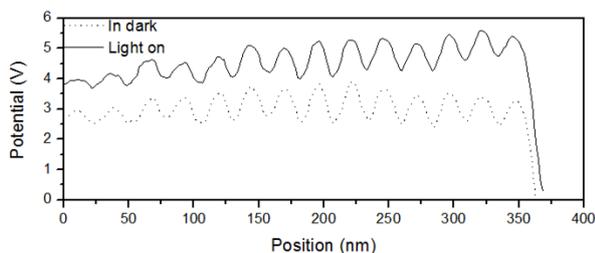


図 2.  $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  多層構造試料の光照射があるときとない時の位相分布。実線は照射あり、点線は照射なし。

の明暗は試料を透過した電子の位相変化を表しており、試料のポテンシャル分布を反映している。試料のポテンシャル変化は  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  と  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  の内部ポテンシャルの差と PN 接合領域の電荷分布によるものである。図 2 は照射がある時とない時のポテンシャル分布であり、照射により起電して基板側(Position:0nm)から表面(Position:370nm)に向かってポテンシャルが増加していることが分かる。観察された起電量は約 1.2V は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中で測定された  $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  の起電量と良い一致を示した。照射の ON/OFF によって変化を生じるのは PN 接合領域の電荷分布の変化であるので、照射前後のポテンシャル分布の差分を解析することにより、PN 接合界面における光起電に伴う電荷分布の変化を観察することができる。これらの手法により  $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  の PN 接合界面では 0.22V、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の PN 接合界面では-0.14V の起電量が生じていることも明らかとなった<sup>2)</sup>。

このように実動環境 TEM における電子線ホログラフィーは、環境エネルギー材料におけるナノスケール物理現象の可視化に非常に有効であることが示された。

### 3. 展望

電子線ホログラフィーによるポテンシャル変化のその場評価は今や多くの材料研究者に用いられるようになってきている。その中でも蓄電池における電荷移動に伴うポテンシャル変化、太陽光発電材料の起電によるナノスケールでのポテンシャル変化、光触媒等におけるナノスケールでの電荷集中などに対する実動環境 TEM 解析の高いニーズがあり、これらの変化は限られたエリアでかつ微小なポテンシャル変化であるため、空間分解能と位相分解能の向上が必要不可欠である。また出来る限り反応過程の変化をダイレクトに位相像観察できることが望ましい。これらの技術開発は火急のテーマである。

### 参考文献

- 1) J. Cao, J. Xing, J. Zhang, H. Tong, Y. Bi, T. Kako, M. Takeguchi, and J. Ye, *Langmuir* 29, 3116 (2013).
- 2) J. Xing et al., *Applied Physics Letters* 104, 163105 (2014).