

## その場観察のための TEM 試料ホルダーの開発

表界面構造・物性ユニット 電子顕微鏡グループ 橋本 綾子

### 1. 背景・目的

透過型電子顕微鏡(TEM)は、原子分解能を持つ計測手段として、材料研究には必要不可欠となっている。しかしながら、通常、室温、真空中での観察となり、実材料が使用される環境とかけ離れていることが多い。最近、材料の本質を調べるため、材料が作動している時の構造や挙動を調べることへのニーズが高まっている。そのため、ナノテクノロジーの発展とともに、特に2000年以降、作動状態に近い環境を電子顕微鏡内に形成させる環境制御技術やその場観察が注目を集めている。

TEMの環境制御には、いくつかの方式があるが [1-4]、我々は、TEM試料ホルダーを利用することにした。TEM本体を利用する方式に比べ、観察対象の材料に合わせた改造がしやすく、既存の顕微鏡を使用できるなどの利点がある。我々は、光触媒や太陽電池などの光機能材料のその場観察に向けた光照射TEM試料ホルダーシステム、燃料電池の電極触媒などのその場観察が行えるガス雰囲気中加熱TEM試料ホルダーシステムを開発してきた。ここでは、特に、ガス雰囲気中加熱TEM試料ホルダーシステムについて報告する。

### 2. 研究成果

[システムの開発]

図1に、開発したガス雰囲気中加熱TEM試料ホルダーシステムの概略図を示す。観察対象の触媒が利用される環境の重要な因子として雰囲気と温度がある。そこで、TEM試料ホルダー内に、試料を加熱する加熱ヒーター、ガス導入用のガスノズル、試料近傍の圧力を測定する圧力センサーを取り付け、雰囲気と温度の制御を可能にした。さらに、試料の上下をオリフィスのついたプレートで挟み込み、差動排気の効果を利用し、試料近傍にガス雰囲気を保持させるようにした。これにより、観察時の試料近傍の圧力が最大数Paになるように設計した。

[差動排気効果の確認]

まず、予備実験チャンバーで、TEM試料ホルダーの内部（試料近傍）と外部（チャンバー）の圧力差を測定した。予備チャンバーの排気到達圧力は、 $9 \times 10^{-5}$  Paであり、用いたガスは、空気である。オリフィスのサイズを変えながら測定したところ、小さなオリフィスを用いると、差動排気効果が大きくなり、内部圧力が1 Paのとき、外部圧力は約 $1 \times 10^{-3}$  Paとなった。この結果から、TEMに挿入した場合の内外の圧力差を見積もったところ、1 Paの試料近傍圧力を形成させても、TEMで観察可能なカラム圧力を保持できることが予想できた。

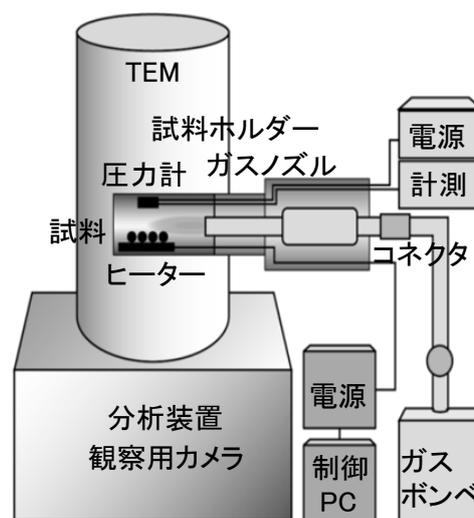


図1 開発したシステムの概略図

[電子顕微鏡への挿入]

次に、実際にTEM（日本電子株式会社：JEM-2100）に挿入して、差動排気効果を調べた。予備実験チャンバーからの見積もり計算通りの結果となり、オリフィスサイズが小さなものを選択すれば、試料近傍の内部圧力が約1 Paとなっても、TEM観察が可能であることが確認できた。

図2に、0.5 Pa空気雰囲気中で、800°Cで観察したグラファイト上の白金ナノ粒子のTEM写真を示す。用いたTEMは、JEM-2100（日本電子株式会社製）、加速電圧は200 kVである。グラファイトや白金ナノ粒子

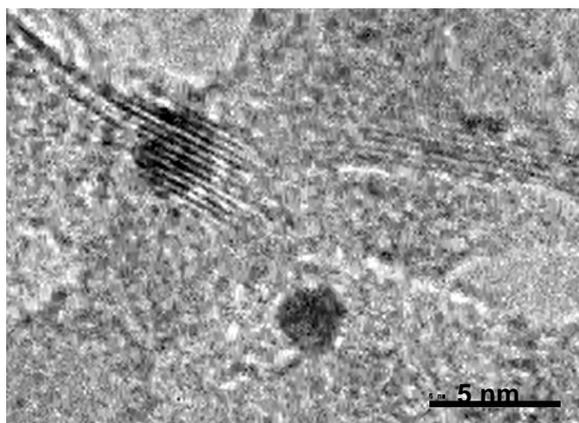


図2 0.5 Pa空気雰囲気中、800°Cでのグラファイト薄片上の白金ナノ粒子

の格子縞が観察できた。これにより、開発したシステムが振動に対し安定しており、ガス雰囲気中で高温下でも高分解能な画像が取得できることが示された。

### 3. 展望

触媒材料のTEM観察のために、差動排気効果を利用したガス雰囲気中加熱TEM試料ホルダーシステムを開発した。予備実験チャンバーおよび実際のTEMを用いて、差動排気効果が得られることを確認し、試料近傍の内部圧力が最大約1 PaでTEM観察が可能であることが分かった。また、実際に、ガス雰囲気中高温下で、グラファイト上の白金ナノ粒子の触媒反応をその場観察することができた。

今後、TEMの真空排気系への負担を軽減するため、さらにシステム、特にバルブの開閉制御や真空測定に関し改良を行い、カーボン材料に担持させた様々なナノ粒子の触媒反応をTEMでその場観察をしていきたい。

### 謝辞

ガス雰囲気下加熱TEM試料ホルダーシステムの開発については、(独)物質・材料研究機構の竹口雅樹氏の御協力を得て行った。また、本研究では、低炭素研究ネットワークの共用装置を一部用い、さらに、ナノ材料科学環境拠点および科学研究費補助金 若手 (B)、基盤 (C) の助成を受けて行った。

### 参考文献

- [1] R. Sharma, P. A. Crozier, Z. C. Kang et al., *Phil. Mag.*, **84**, 2731 (2004).
- [2] S. Helveg, and P. L. Hansen, *Catalysis Today*, **111**, 68 (2006).
- [3] K. Ueda, T. Kawasaki, H. Hasegawa et al., *Surf. Interface Anal.*, **40**, 1725 (2008).
- [4] T. Yaguchi, T. Kanemura, T. Shimizu et al., *J. Electron Microsc.*, **61**, 19 s 9 (2012).