

環境セル内試料のその場高分解能 STEM 観察

In-situ high-resolution STEM observation of samples in environmental cells

物質・材料研究機構 [○]竹口雅樹、武井俊明、三石和貴

NIMS, [○]Masaki Takeguchi, Toshiaki Takei and Kazutaka Mitsuishi

E-mail: TAKEGUCHI.Masaki@nims.go.jp

環境セルを用いたその場環境電子顕微鏡観察技術の発展により、気相あるいは液相における材料の構造を高い空間分解能・時間分解能で観察することが可能になり、現在では、触媒材料の反応過程や電池材料の劣化過程、液相からの結晶成長といった化学反応過程などの研究が日常的に行われている。市販の環境セルは MEMS 技術を用いた窒化シリコン膜の窓を持つタイプが主流であり、外部からのガスや液体の注入循環、加熱、電圧印可の機能も付加が可能である。しかしながら窒化シリコン膜は内部の液/ガスの圧力と TEM 真空の圧力差に耐えるため頑強さが求められ、一般的には厚さは 50nm 程度となっている。そのため、この試料前後の厚い膜により像の SN 低下や色収差の増大が生じ、TEM 分解能を劣化させてしまう。また窒化シリコンは絶縁体のため電子線によるチャージアップが生じ、環境セル内の試料のダイナミクスはチャージの影響を受けたものとなる。そして何よりも高倍率での観察では高密度な電子ビームを用いることになり、局所的チャージアップによる膜破壊をもたらしやすくなる。

我々は自作した環境セルにおいてカーボン蒸着によってチャージアップの影響を低減し、高倍率での STEM 像を可能とした。収差補正 STEM を使い、上側窒化シリコン膜（カーボン蒸着済）の上に蒸着形成されたネットワーク構造 Pt 薄膜を水中で観察したところ、Fig.1 のように方位が合っている部分では原子分解能で構造観察が可能であった。観察中、この Pt 薄膜は激しく構造を変化させていった。同様の Pt 薄膜を真空中および空気中でも高分解能観察した結果、真空中では構造変化はほとんどなく、空気中ではゆっくりと構造を変化させていく様子が捉えられたことから試料周囲の雰囲気分子と電子線との相互作用による影響が大きいものと考えられる。

以上のように、収差補正 STEM の広収束角の照射ビームによる深さ分解能の向上により、市販されているようなある程度の厚さを持つ窒化シリコン膜を持つ環境セル内においても、ある高さにおける試料のみを高 SN で観察可能となり、気相/液相雰囲気中の試料を高分解能その場観察できることが示された。

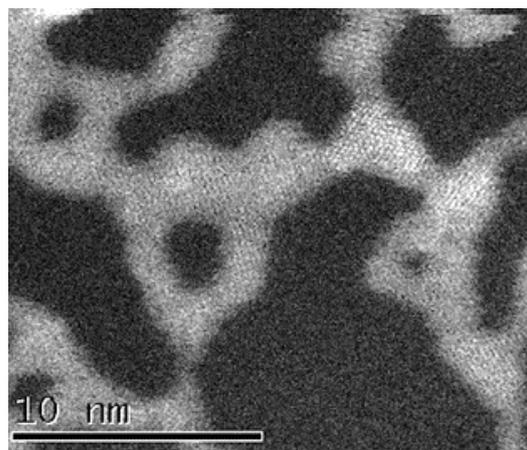


Fig.1 STEM image of Pt thin films in water.