

# 平成 27 年度 エネルギー・マテリアル融合領域研究センター 若手研究員等研究助成 報告書

研究テーマ名：レーザー超高压電子顕微鏡を用いた  
イオン液体中/水中の半導体ナノ粒子の光腐食その場観察

研究室名：量子エネルギー変換材料分野  
氏名：石岡 準也

## 1. 研究成果の概要

自然環境に近い状態での光照射誘起現象を直接観察する手段として、複合量子ビーム超高压電子顕微鏡のレーザー照射技術と液体試料作製技術を組み合わせた新しい技術領域を開拓することを目的に以下の実験を進めた。以下の三項目について実験詳細の記述と成果報告を行う。

- (1) 安定なナノ粒子を用いたイオン液体中粒子の観察
- (2) イオン液体中試料への光照射実験
- (3) 水密閉セルを作製しての光照射実験

まず初めに光照射のための試料作製方法を確立した。TEM グリッド上に試料を散布して、その上を不揮発性のイオン液体で被覆することで試料を構成する原子を液中に閉じ込める。一方で、水など揮発性の液体を二枚の薄膜ウインドウ付き TEM グリッドで挟み込んで接着剤で封入する方法を実施した。試料としては、水中での反応性の良い Zn ナノ粒子および ZnO ナノ結晶を混合して水中に分散させたものを封入した。このように作製されたそれぞれの試料を複合量子ビーム超高压電子顕微鏡 (図 1) の連続発振レーザー(波長 325 nm)の照射位置に置いて、起こる現象の時間変化を原子分解能で観察した。

- (1) 金ナノ粒子の試料を用いた予備実験で電子線照射下での安定性および流動性の確認を複数のイオン液体試料について行った。
- (2) それらのイオン液体のうち、紫外領域での吸光度の低いイオン液体を選定し、ZnO ナノ結晶を液膜中に浮かべたものに対してレーザー照射を行った結果、図 2 に示すような腐食反応の高分解能観察を行うことに成功した。電子線照射のみでは図のような形態変化は起こらないため、光の照射効果であることが確認された。後述の学会発表を行い、現在論文を投稿中である。ただし水中では光によって ZnO が成長する効果もあることも知られているが、このシステムにおいては確認されなかった。
- (3) より自然環境や実際の合成環境に近い液中環境を実現することを目指し、狭小な空間に液体と観察試料を封入する方法を確立するため、シリコンナイトライド薄膜付き Si 単窓 TEM グリッド (ペルコ社、アライアンスバイオ社) のテストおよび、封入用の真空用エポキシ樹脂の選定・テストを実施した。図 3 に示すような構造を作製した。光学顕微鏡写真の明るい部分が電子線透過窓で、黒い部分がナノ結晶とナノ粒子の凝集領域である。向かい合う二枚の膜の中に水が満たされ、透過電子顕微鏡の中で電子線をあてることで中の水や泡が流動することを実験で確かめた。汎

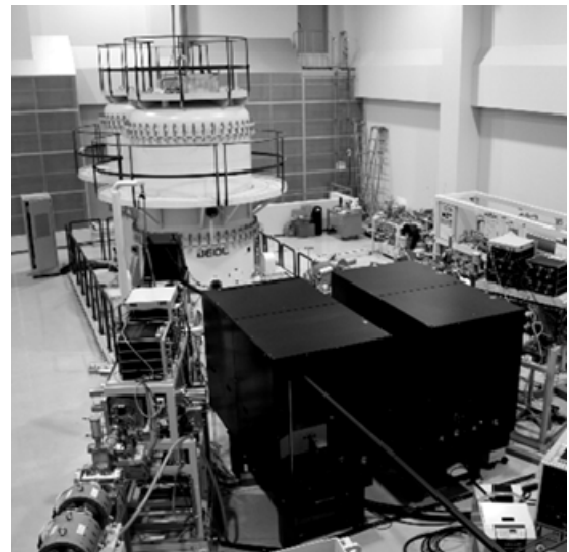


図 1: 日本電子製 JEM-ARM1300 に追加導入されたレーザー導入装置の外観。

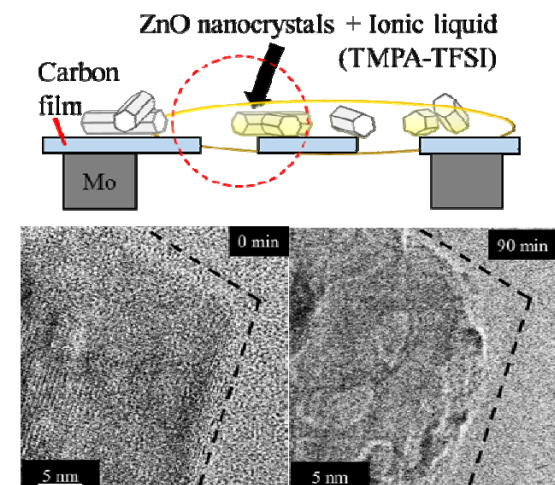


図 2: 上段は ZnO ナノロッド結晶の光照射実験用 TEM 試料の断面概略図。下段は ZnO ナノロッドの高分解 TEM 像 (左:照射前、右:90 分照射後)。

用電顕に比べて超高圧電子顕微鏡の透過能の高さからコントラストが鮮明に観察できることも確認した。さらにレーザー照射を実施し、透過窓が破れずに安定したその場観察が行えることを明らかにした。しかしながら保管状況や真空排気の手順などの要因で透過窓が最終的に破れてしまうことが現在の当面の課題であり、解決のノウハウを模索中の段階である。引き続き研究を行い、これらの条件を見出していく予定である。本研究は今年度6月の日本顕微鏡学会にて発表する予定である。

以上から、当初の目的であった光照射下での電子顕微鏡その場観察法の構築に関してそれぞれ進展が得られたと考えられる。また、一方でレーザー照射環境の側にも進展があり、今まで運用可能だった連続発振レーザーとナノ秒パルスレーザーの他にフェムト秒パルスレーザーの鏡内照射も可能になったことから、更なる運用の幅の広がりも期待される状況である。

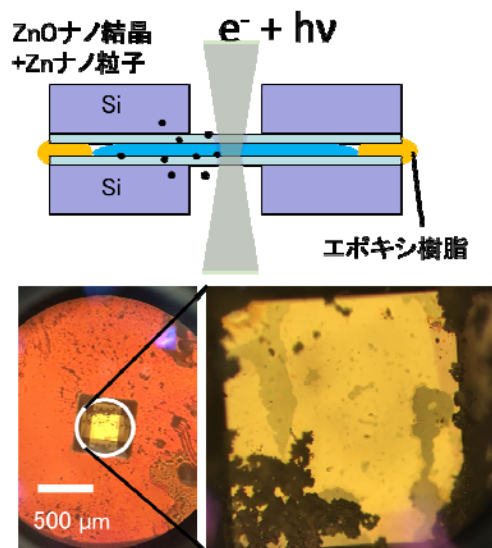


図 3: 水密封セルの断面模式図 (上段) とセルの光学顕微鏡写真 (下段)。

## 2. 研究成果発表リスト (口頭発表・論文等)

### ①既発表

[1]石岡準也、大藤功将、小暮一馬、メルバートジェーム、ラフィックミルザ、河口楓、柴山環樹、渡辺精一  
“電子線・レーザー同時照射によるイオン液体中 ZnO 結晶の光腐食の原子分解能その場観察”

日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会 2015/05/13-2014/5/15 国立京都国際会館 口頭発表

[2]小暮一馬、大藤功将、石岡準也、メルバートジェーム、ラフィックミルザ、河口楓、谷津茂男、柴山環樹、渡辺精一

“イオン液体中の ZnO ナノ結晶の電子線・レーザー同時照射による光腐食の TEM 内その場観察”

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 2015/9/14 名古屋国際会議場 ポスター発表

[3]大藤功将、石岡準也、小暮一馬、河口楓、五十嵐直也、メルバートジェーム、谷津茂男、渡辺精一、柴山環樹

“イオン液体中 ZnO ナノ結晶のレーザー照射誘起光腐食 TEM 内その場観察”

平成 27 年度日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会 2015/12/12 北海道大学鈴木章ホール 口頭発表(※1)

### ②発表予定

[1]石岡準也、大藤功将、五十嵐直也、柴山環樹、渡辺精一

“複合量子ビーム超高圧電子顕微鏡を用いた光照射誘起現象その場観察”

日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会 2016/06/14-2014/06/16 仙台国際センター 口頭発表

## 3. 研究結果のプロジェクト研究等への活用・展開予定

本研究の成果により、①簡便な試料作製によるイオン液体中試料への光照射実験、②隔膜セルの作製による揮発性液体密閉試料への光照射実験のいずれも行うことができるようになりつつある。今後はこれらの手法をさらに発展させて、より高安定・高分解能のその場観察が可能な試料環境の実現を目指す。

## 4. 特記事項

(※1)平成 27 年度日本顕微鏡学会北海道支部奨励賞を受賞

本研究は本若手研究助成の他にナノテクプラットフォーム支援事業(HNPA15\_064)、JSPS 科研費 #26870012 の一部助成も受けて遂行しました。

注：全体で 2 ページ以内であれば枠の大きさを自由に変更可。