

ナノ材料生成過程の直接観察



若 者

吉 田 秀 人*

Direct Observation of the Growth Process of Nanomaterials

Key Words : Environmental Transmission Electron Microscope,
Carbon Nanotube

1. はじめに

材料や現象を実空間で直接観察することは、それらを理解するうえで最も重要であり基本である。そのための道具として、光学顕微鏡、電子顕微鏡、X線顕微鏡、走査プローブ顕微鏡といった様々な顕微鏡が開発・利用されている。これら多様な顕微鏡のなかでも、電子顕微鏡は極めて高い空間分解能を有しており、ナノ材料の観察に広く用いられている。最新の透過型電子顕微鏡 (TEM) の空間分解能は 0.1 nm 以下である。TEM を用いることで、ナノ材料の静的な構造や電子状態だけでなく、ナノ材料に熱や力や電圧などを加えた時の動的な現象をも原子スケールで調べることができる。しかしながら、一般的な TEM では観察試料は高真空に置かれるため、化学反応によるナノ材料の合成過程や、実環境におけるナノ材料のミクロな挙動を観察することはできない。この課題を解決することができる装置が環境制御型 TEM (ETEM) である。ETEM は特殊な試料室 (環境セル) を有しており、内部に気体を導入することができる [1]。筆者は、ETEM を用いて、カーボンナノチューブ (CNT) に代表されるナノ材料の生成過程や、白金や金のナノ粒子が触媒として機能している状態を観察・評価することで、背後に潜む物理を研究している [2-6]。本稿では、CNT の生成過程に関する研究を紹介する。

2. CNT 成長中のナノ粒子の構造決定

CNT はグラファイトの一枚面を円筒状に丸めた構造を持つ代表的なナノ材料である。CNT はその構造 (直径・カイラリティ) に依存した優れた電氣的・機械的性質を示すことが知られている。CNT を電子デバイス等に利用するには、CNT の大量合成と構造制御の実現が必要であり、膨大な研究が行われている。様々な CNT 合成方法のなかでも、大量合成と構造制御の実現には、ナノ粒子を触媒とする化学気相成長 (CVD) 法が最も適していると考えられている。しかしながら、その成長機構には未解明な点が多く残されている。我々は、ETEM を用いて CNT の CVD 過程を直接観察することで、その成長機構に関する知見を得た。本研究は、電氣的性質の異なる CNT を自由自在に作り分けるための基礎となる観察実験である。

ETEM 観察方法は次の通りである。表面酸化膜を持つシリコン薄片基板に触媒として鉄を約 1nm 蒸着する。この基板を試料加熱ホルダーにセットし ETEM 内に挿入し、真空中 ($\sim 10^{-5}$ Pa) で 600°C に加熱する。その後、原料ガスとしてアセチレンと水素の混合ガス (10 Pa) を ETEM 内に導入することで CNT を生成させ、その様子を ETEM 観察した。

CNT がナノ粒子から成長する過程を捉えた ETEM 像を図 1 に示す。ナノ粒子内部に見られる格子像は、ナノ粒子が液体ではなく結晶であることを示している。この格子像のフーリエ変換像 (図 1 右) の詳細な解析から、ナノ粒子が炭化鉄 (Fe_3C) であることを明らかにした [2]。時間と共に格子縞 (フーリエ変換像) が変化しているが、すべて Fe_3C 由来のものとして説明可能である。ナノ粒子が炭化鉄であるということは、炭素原子がナノ粒子の表面だけでなく、内部にまで拡散し、CNT の成長端に



* Hideto YOSHIDA

1980年3月生
大阪大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了 (2007年)
現在、大阪大学 産業科学研究所 産業科学ナノテクノロジーセンター ナノ構造・機能評価研究分野 (竹田研究室) 准教授 博士 (理学) ナノ構造, 電子顕微鏡
TEL : 06-6879-8431
FAX : 06-6879-8434
E-mail : h-yoshida@sanken.osaka-u.ac.jp

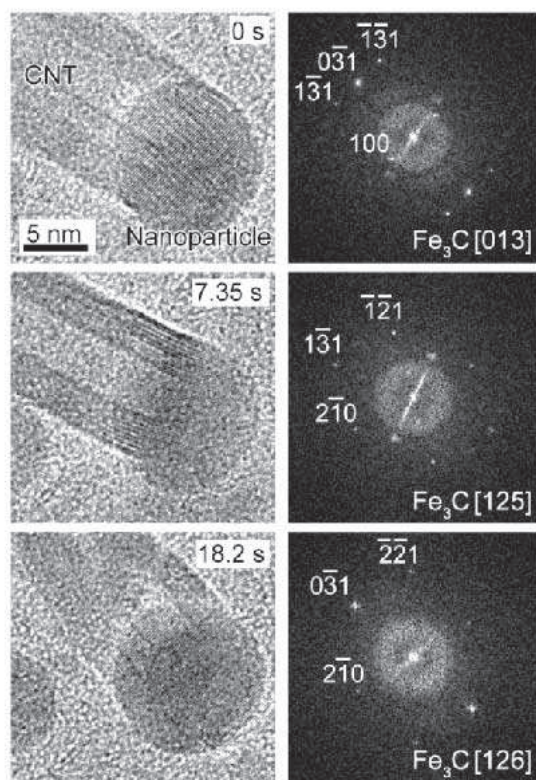


図1. Fe₃C ナノ粒子から成長するCNTの ETEM 像とそのフーリエ変換像.

供給されていることを示している. また, 格子縞の時間変化は, ナノ粒子の結晶構造が動的に揺らいでいることを意味する. CNT 成長中のナノ粒子の構造を明らかにした本研究は, ETEM ならではの成果である.

3. CNT の欠陥形成機構の解明

CNT の特性は, 直径・カイラリティーだけでなく, 欠陥によっても変化する. CNT は通常, 空格子点や5員環や7員環, 曲がりやグラファイト層間隔の乱れなど, 多くの欠陥を含んでいる. CNT 本来の特性を活かすために欠陥のないCNTを合成するという研究と, 欠陥を積極的に利用してCNTの特性を変化させるという研究, 両面から研究が進められている. 欠陥形成を制御するには, CNTの成長中に欠陥が導入される機構を解明することが必要である. 我々は, ETEM を用いて, 様々な欠陥がCNT成長中に形成する様子をその場観察することに成功し, 欠陥形成の起源を解明した [4].

図2はCNTの成長中にそのグラファイト層間隔が激しく乱れる様子を捉えたETEM像である. 6枚

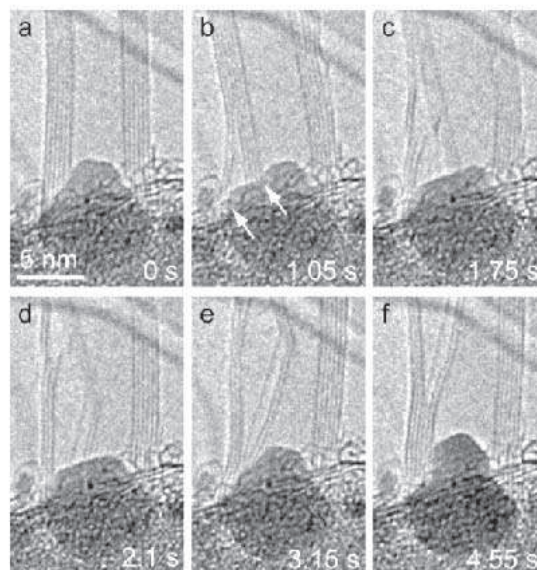


図2. CNT成長中にグラファイト層間隔の乱れが生じる過程のETEM観察.

のグラファイト層からなるCNTがナノ粒子からまっすぐ成長している (図2a). ある時, ナノ粒子が変形し, 左側のグラファイト層が外側2層と内側4層に分裂し, 間に大きな層間隔の乱れが生じた (図2b). ナノ粒子には図中の矢印で示す2つの段差があり, そこに外側2層と内側4層のグラファイト層がそれぞれくっついている. その後, 内側の段差が無くなり, CNTの成長と共に徐々に内側4層が外側の層に付着していく (図2c-e). 最終的には, 新たに形成されるCNTには層間隔の乱れは無くなった (図2f). このETEM観察は, ナノ粒子の変形によってグラファイト層間隔が乱れることを明白に示している. 同様に, CNTの成長中にナノ粒子の変形がきっかけとなり, 曲がり, 直径変化, さらに層数の変化が生じる過程をETEM観察することにも成功している. ナノ粒子の変形がCNTの欠陥形成の起源であることが明らかになった.

4. おわりに

ETEM観察は, ナノ材料の成長過程のみならず, 反応雰囲気下における触媒材料や, 材料の酸化還元過程なども直接観察することのできる強力な手法である. 近年, 液体中で起こる諸現象のETEM観察も活発に行われている. 電子線照射が観察結果に与える影響には注意が必要ではあるが, 様々な研究分野でETEMの重要性は増していくものと思われる.

筆者はETEMで原子スケールその場構造解析が可能であることを実証してきたが、今後はこの手法も大切な基礎としながら、物質科学における最先端の実験研究にさらに挑戦したいと考えている。

謝辞

本稿執筆の機会を与えて頂きました大阪大学産業科学研究所の真嶋哲朗教授，ならびに「生産と技術」の関係者の方々に厚く御礼申し上げます。また，本研究に対し御指導と御協力を頂きました大阪大学産業科学研究所の竹田精治教授と竹田研究室の皆様に感謝申し上げます。

参考文献

[1] S. Takeda and H. Yoshida, *Microscopy* **62** (2013) 193.

- [2] H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, and Y. Homma, *Nano Lett.* **8** (2008) 2082.
- [3] H. Yoshida, T. Shimizu, T. Uchiyama, H. Kohno, Y. Homma, and S. Takeda, *Nano Lett.* **9** (2009) 3810.
- [4] H. Yoshida and S. Takeda, *Carbon* **70** (2014) 266.
- [5] H. Yoshida, K. Matsuura, Y. Kuwauchi, H. Kohno, S. Shimada, M. Haruta, and S. Takeda, *Appl. Phys. Express* **4** (2011) 065001.
- [6] H. Yoshida, Y. Kuwauchi, J. R. Jinschek, K. Sun, S. Tanaka, M. Kohyama, S. Shimada, M. Haruta, and S. Takeda, *Science* **335** (2012) 317.

