

液体セル透過型電子顕微鏡による 液中材料のナノスケール観察

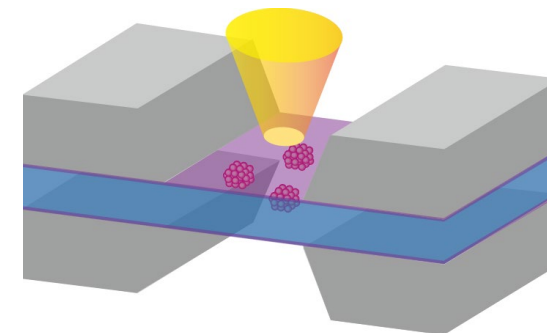
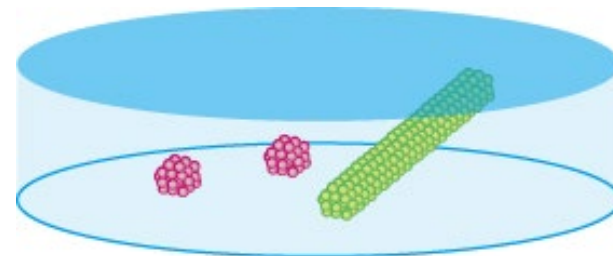
物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究センター
環境制御観察グループ 竹口雅樹

2024年6月18日

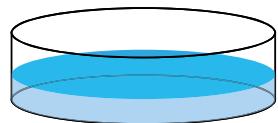
液体セル透過型電子顕微鏡法について

👉 液体セル内に試料を保持し、透過型電子顕微鏡内の真空中においても液中観察を可能とする手法

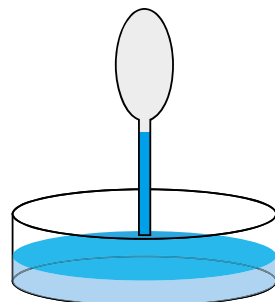
👉 液体試料の観察が可能



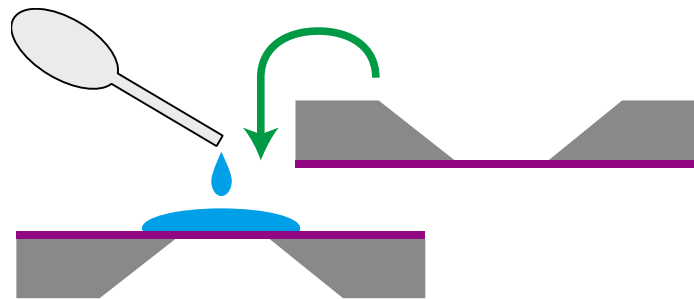
👉 合成、反応、培養した試料をそのまま観察可能



合成・反応・培養等



液体のまま



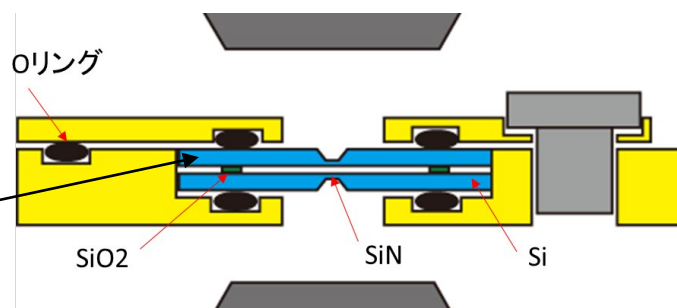
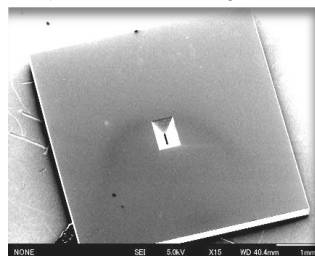
セル内に導入



MEMS液体セル(SiN膜液体セル)

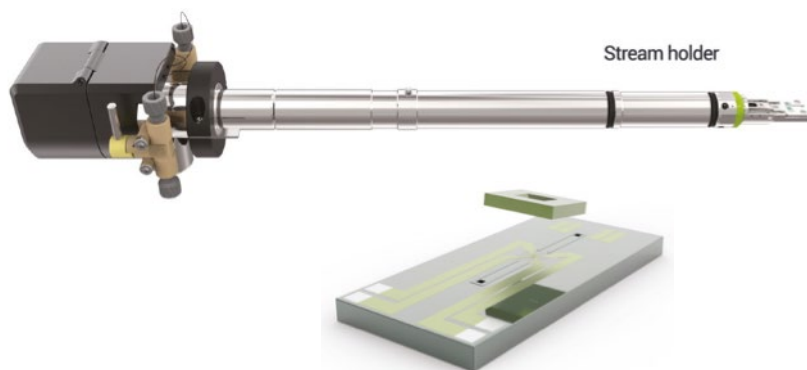
MEMS液体セル：SiN膜窓付きSiチップをサンドイッチにして作製する液体セル。堅牢で加工再現性がある。電極パターンを描画できるため、電気化学・加熱機構の組み込みが可能。SiN膜が30-50nmと厚く、セル内のスペースも100nm以上のため、膜や液の存在により像がぼやけるのが欠点。

MEMS加工SiN窓付きSiチップ



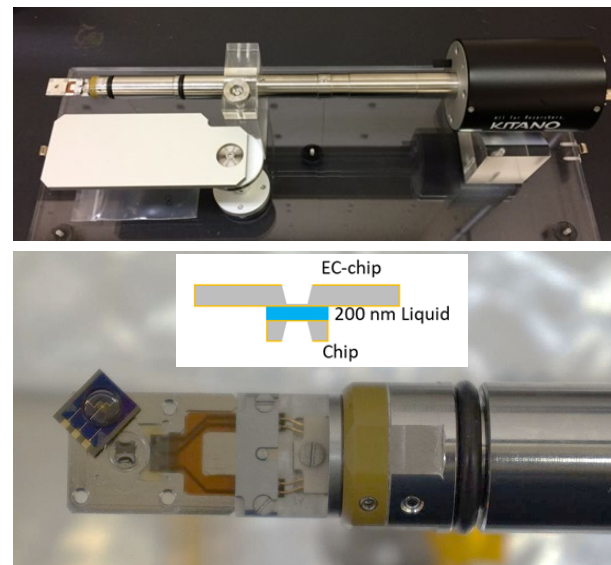
X. Li et al., Microsc. 70, 327 (2021)

市販の液体セルホルダーの一例

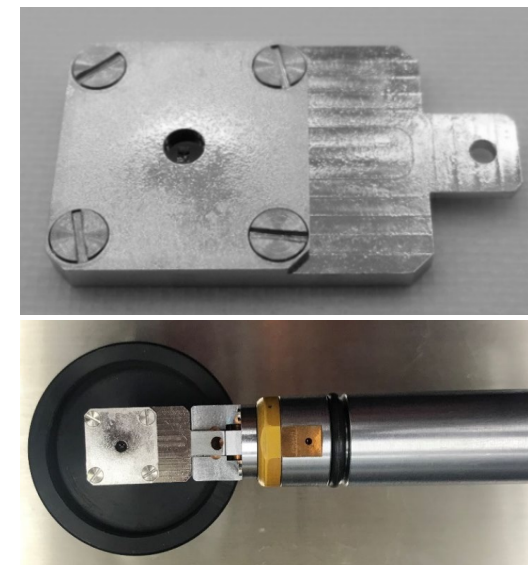


Denssolutions社液体セルホルダー
(<http://nanotech-solu.com/product/>
より使用許諾を得て転載)

自作の液体セルホルダー



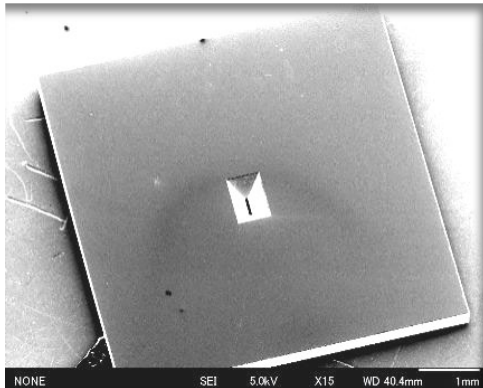
自作の液体セルホルダー



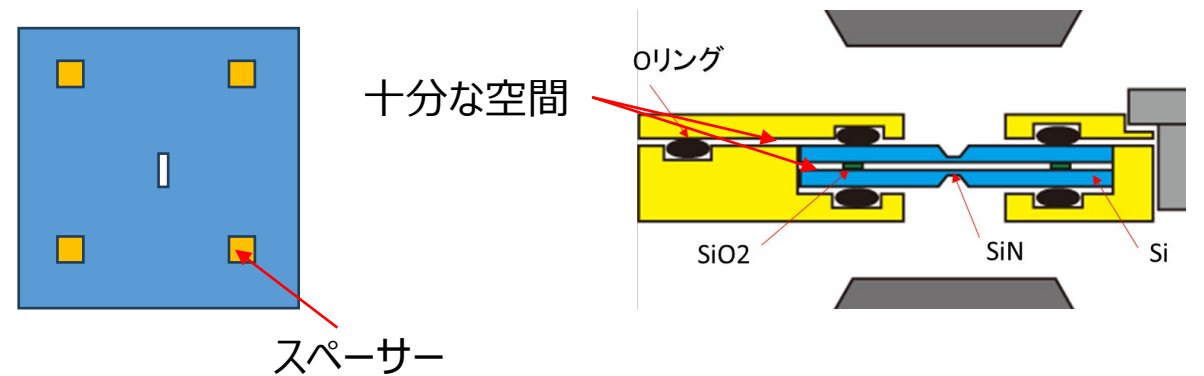
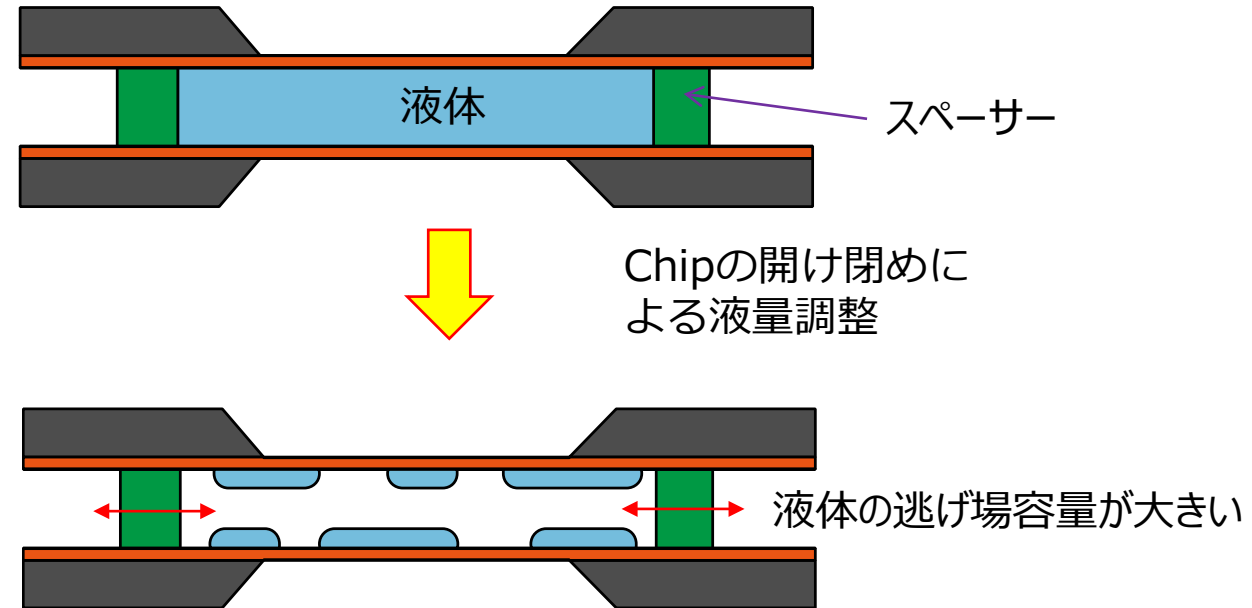
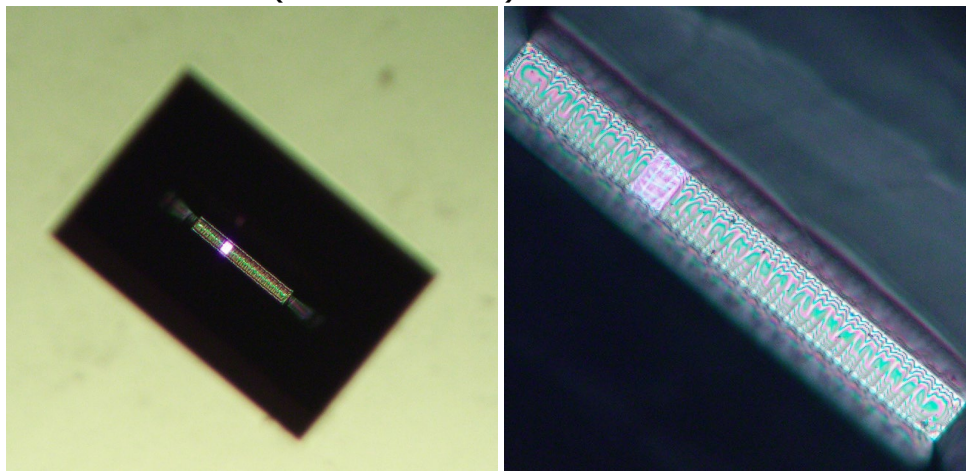
MEMS液体セル(SiN膜液体セル)内の液の量の調整

観察エリア以外は広い容量の気体スペース
さらに、液体の量を制御することで液体の影響は低減可能

液体セルチップのSEM写真

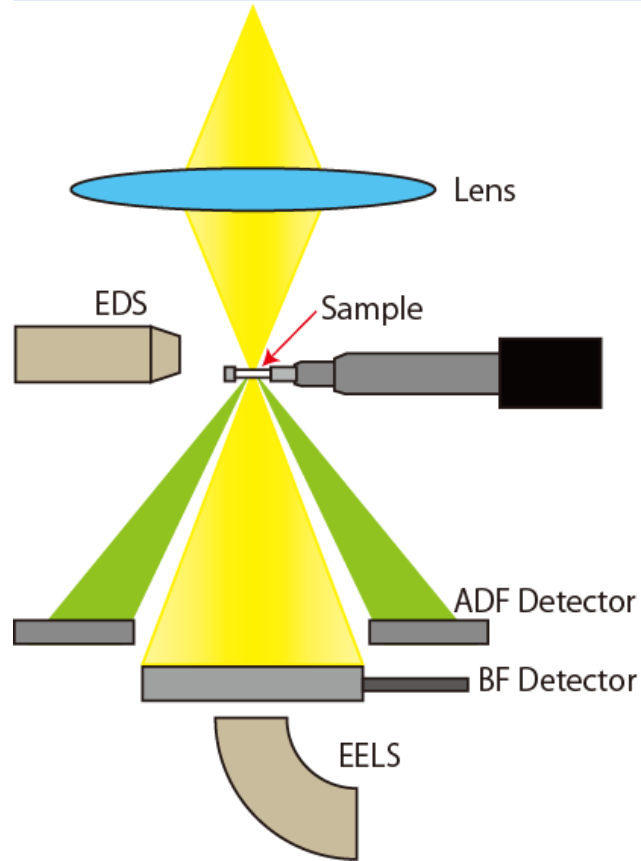


セル窓(窒化シリコン膜)の光学顕微鏡写真



MEMS液体セル(SiN膜液体セル)のSTEM観察

MEMS液体セル(SiN膜液体セル)のSTEM観察



液中STEM

メリット

- ・Zコントラスト像により定量的解釈が容易
- ・ビーム照射量の制御が容易 (常に一定のプローブ電流)
- ・ドーズレートを (かなり) 低く抑えることができる
- ・同時にEELSによる分析が可能 (セルを工夫すればEDSも)
- ・**収差補正STEMの大収束角プローブによる深さ分解能向上**
→ **高分解能観察が可能になる**

デメリット

- ・時間分解能が悪い

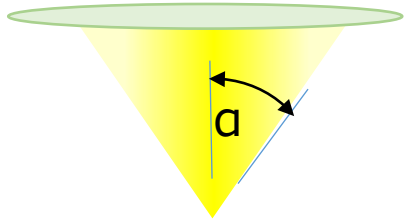
液体セル中試料観察の空間分解能： $d_{xy}' = \sqrt{(d_{xy})^2 + (d_{blur})^2 + (d_{SNR})^2}$ d_{SNR} が分解能の主要因

プローブサイズ、球面収差、色収差

試料による散乱

試料/バックグラウンドのSN比

収差補正STEMにおける大収束角による d_{SNR} の向上

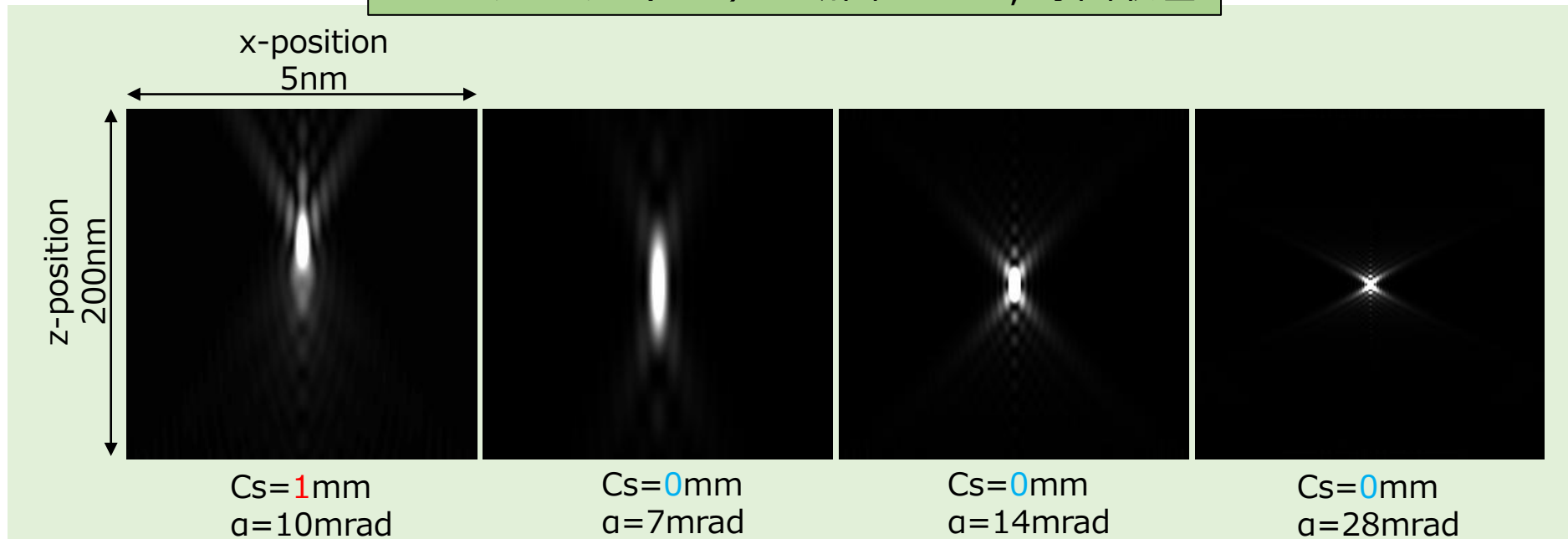


STEMのPSF(点像分布関数)

※色収差と部分可干渉性を考慮しない場合

STEMプローブ長さ(深さ分解能); $\Delta d_z \propto k \frac{\lambda}{\alpha^2}$ k ; 比例定数、 λ ; 波長、 α ; 収束半角

STEMプローブ (PSF) の断面 ※Cs ; 球面収差



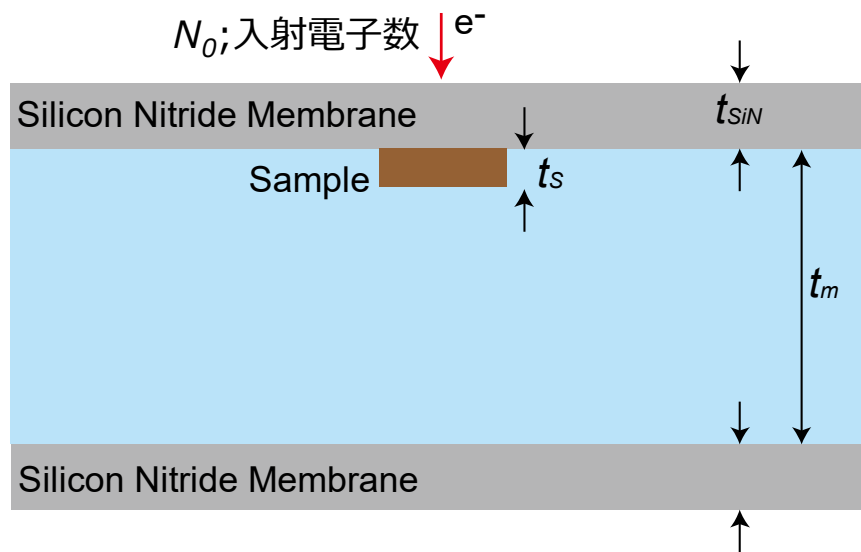
収差補正STEMにおける大収束角による d_{SNR} の向上

試料厚さがプローブ長と同等以上の場合

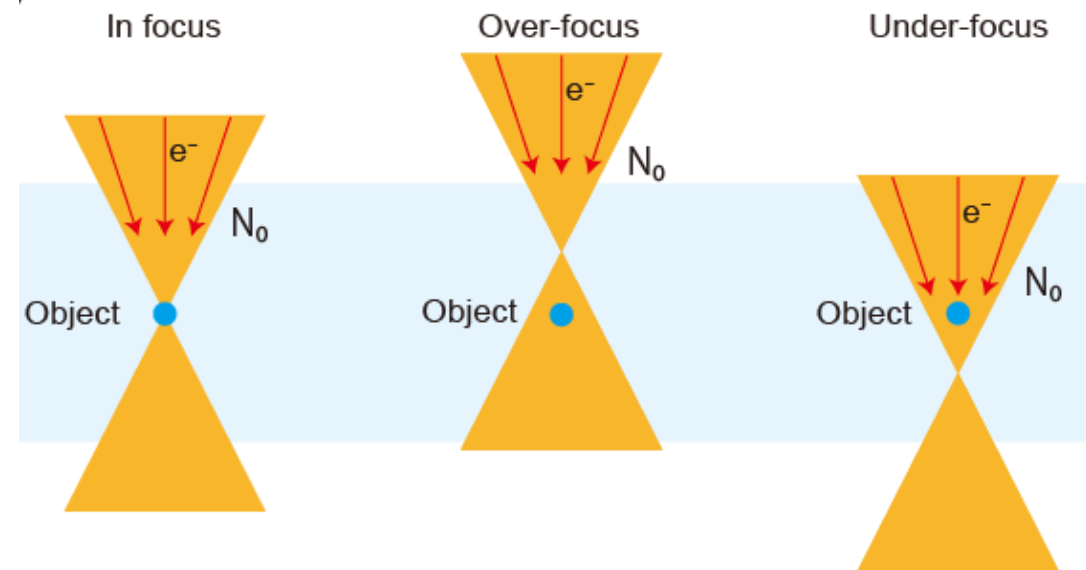
$$N_{signal} = N_0 \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t_s}{l_s} + \frac{t_m}{l_m} \right) \right] \right\}$$

$$N_{bkg} = N_0 \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t_m}{l_m} \right) \right] \right\}$$

l_m, l_s ; 溶媒および試料の弾性散乱平均自由行程



収差補正によりプローブ長が短い場合



特定の高さ位置の試料のみコントラストが高くなる

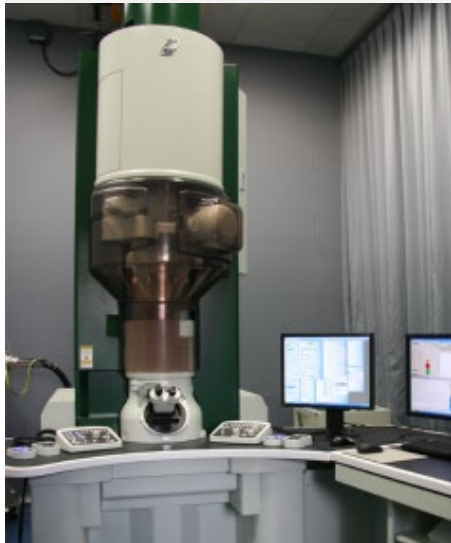
試料のS/N比の向上 → d_{SNR} の向上

M. Takeguchi et al., Microsc. 73, 145 (2024)

👉 試料コントラストは試料厚さと溶液厚さの割合で決まる

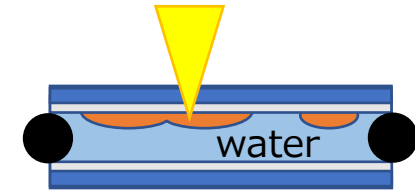
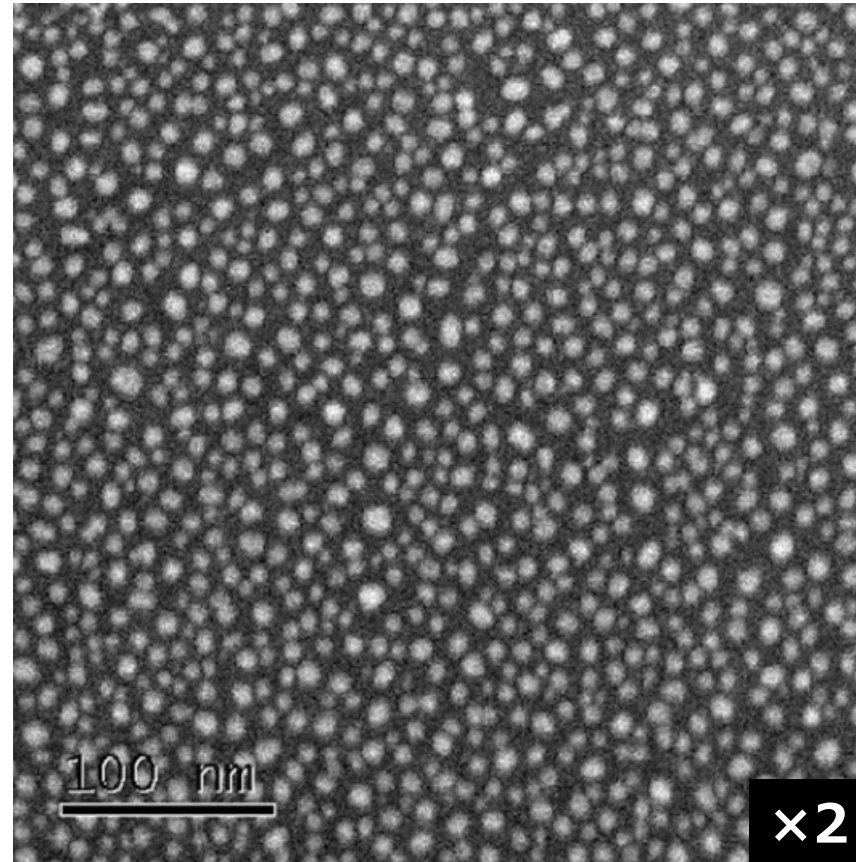
収差補正STEM装置

JEM-ARM200F
equipped with
Schottky FEG



水中のAuナノ粒子のSTEM観察

3.3×10^{-4} pA/nm²
(2.0×10^3 e/nm²/s)

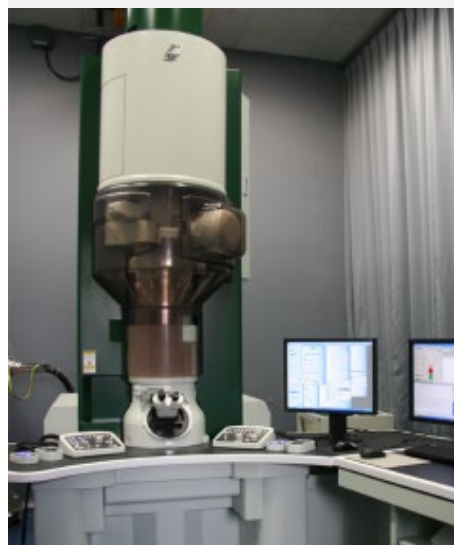


Spot size: 8C
収束角 α : 28mrad
ピクセルサイズ: 512x512
スキャン速度: 3.2 μ s/pixel
(0.84s/frame)

液中ナノ粒子の振る舞いの動的観察

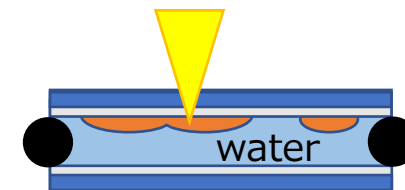
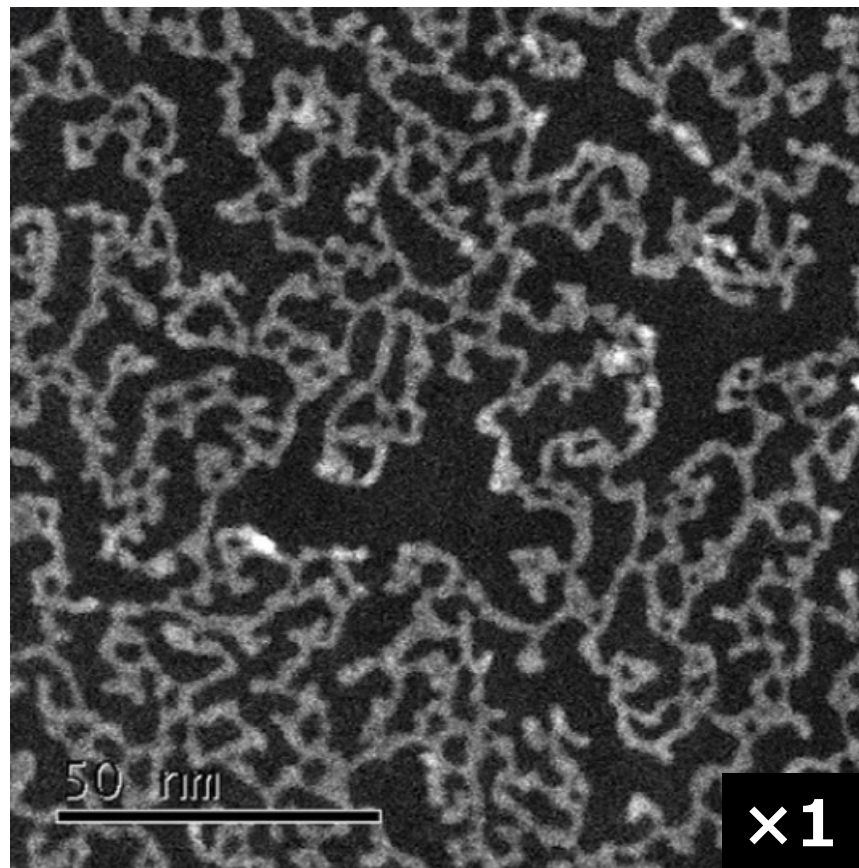
収差補正STEM装置

JEM-ARM200F
equipped with
Schottky FEG



水中のPtナノネットワークのSTEM観察

$4.8 \times 10^{-4} \text{ pA/nm}^2$
($3.0 \times 10^4 \text{ e/nm}^2/\text{s}$)

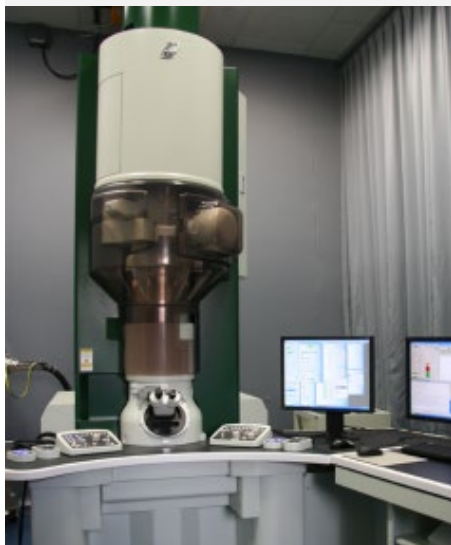


Spot size: 8C
収束角 α : 28mrad
ピクセルサイズ: 512x512
スキャン速度: 3.2 $\mu\text{s}/\text{pixel}$
(0.84s/frame)

液中ナノワイヤの振る舞いの動的観察

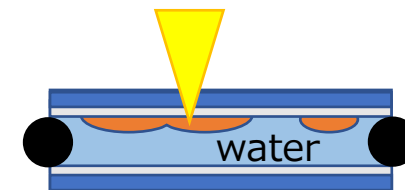
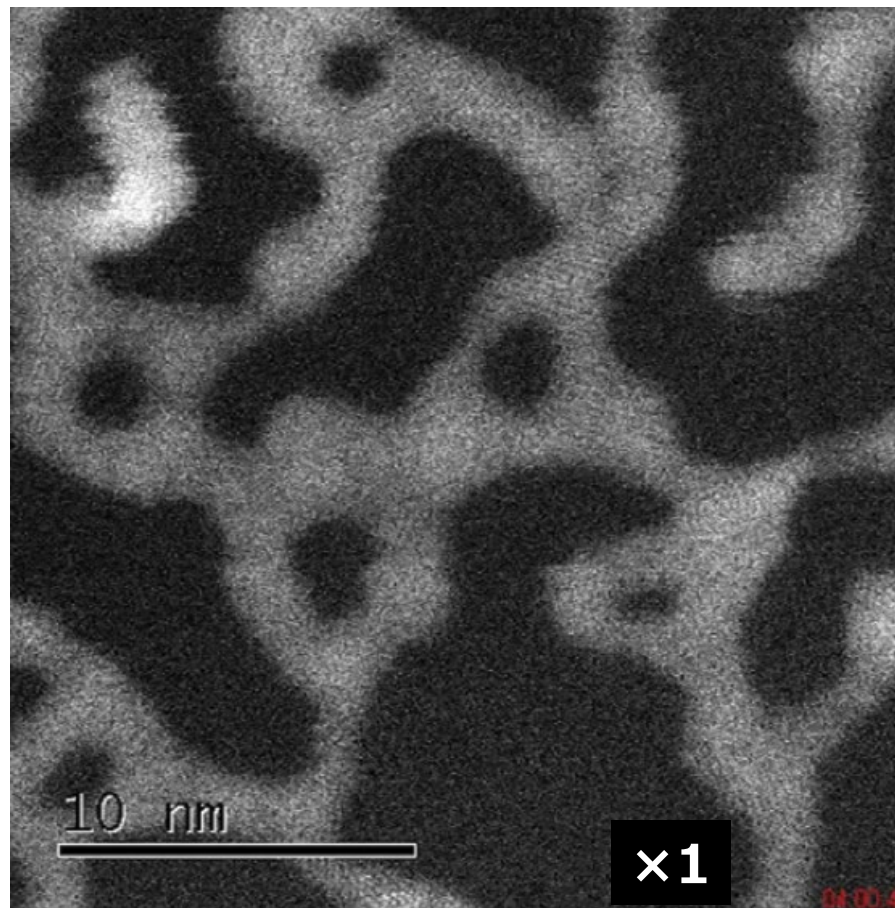
収差補正STEM装置

JEM-ARM200F
equipped with
Schottky FEG



水中のPtナノネットワークのSTEM観察(高倍率像)

$4.8 \times 10^{-4} \text{ pA/nm}^2$
($3.0 \times 10^4 \text{ e/nm}^2/\text{s}$)

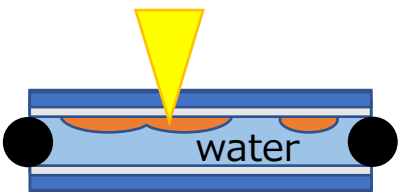


Spot size: 8C
収束角 α : 28mrad
ピクセルサイズ: 512x512
スキャン速度: 3.2 $\mu\text{s}/\text{pixel}$
(0.84s/frame)

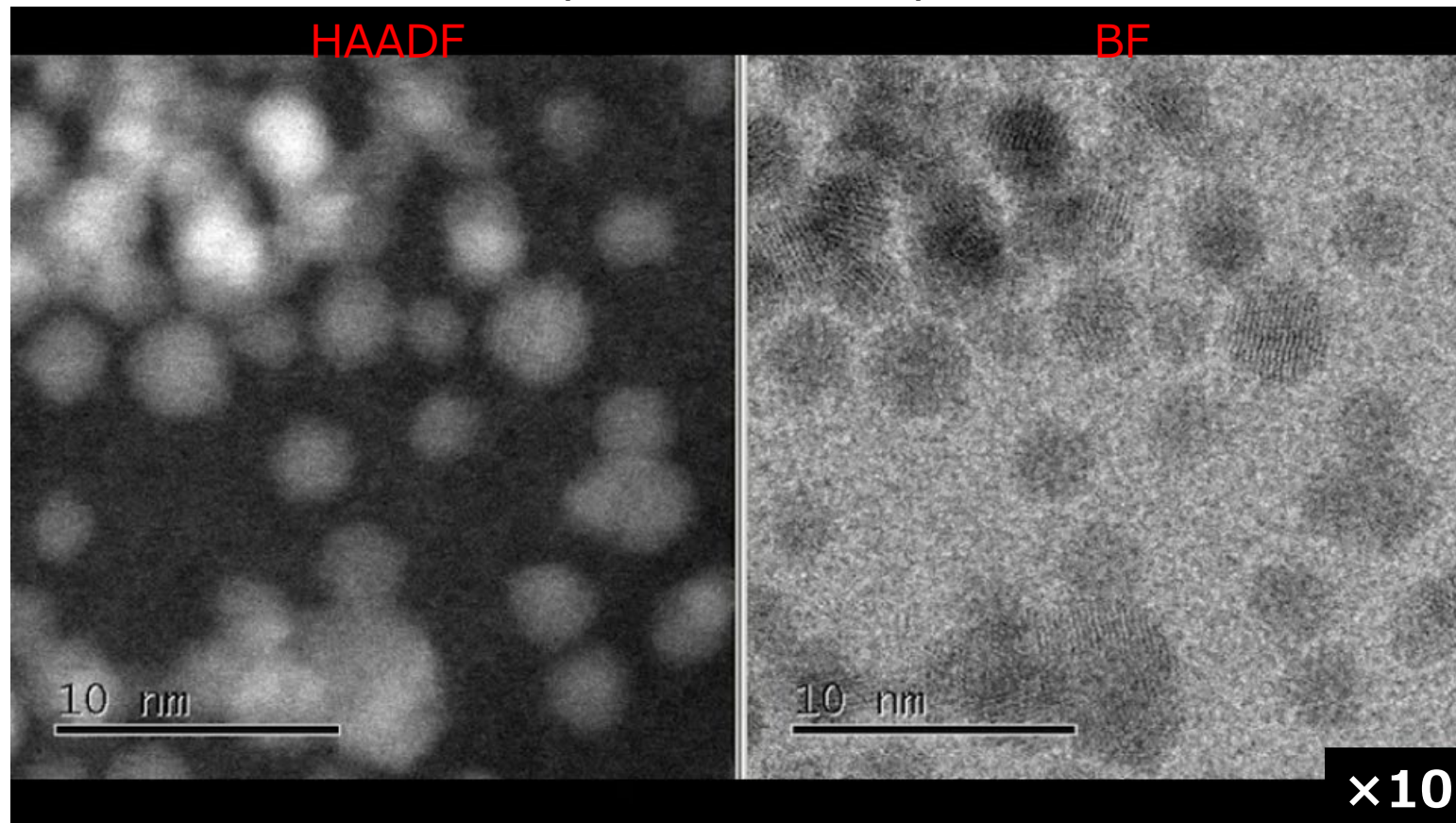
液中ナノワイヤの原子レベル動的観察

水中のPtナノ粒子のSTEM観察

$8.5 \times 10^{-2} \text{ pA/nm}^2$
($5.3 \times 10^5 \text{ e/nm}^2/\text{s}$)

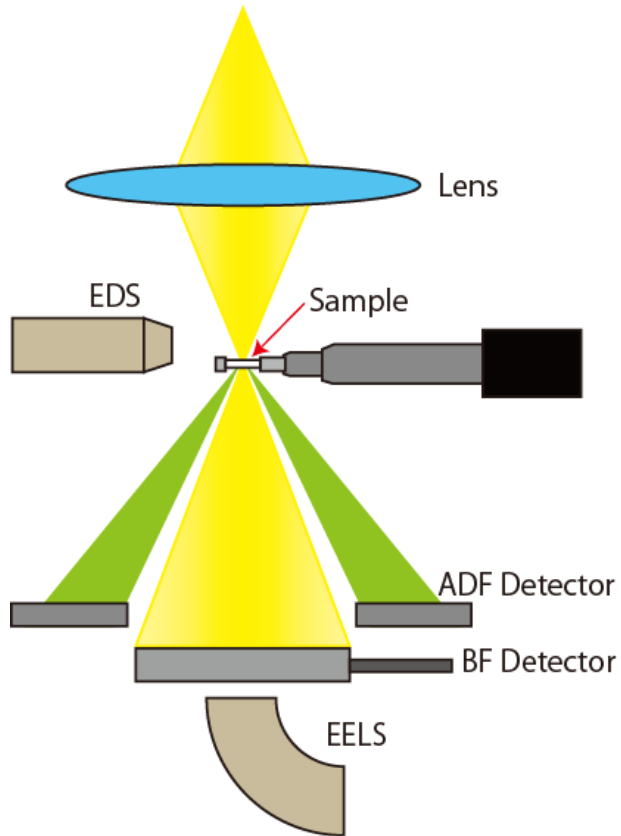


Spot size: 8C
収束角 α : 28mrad
ピクセルサイズ: 512x512
スキャン速度: 3.2 $\mu\text{s}/\text{pixel}$
(0.84s/flame)



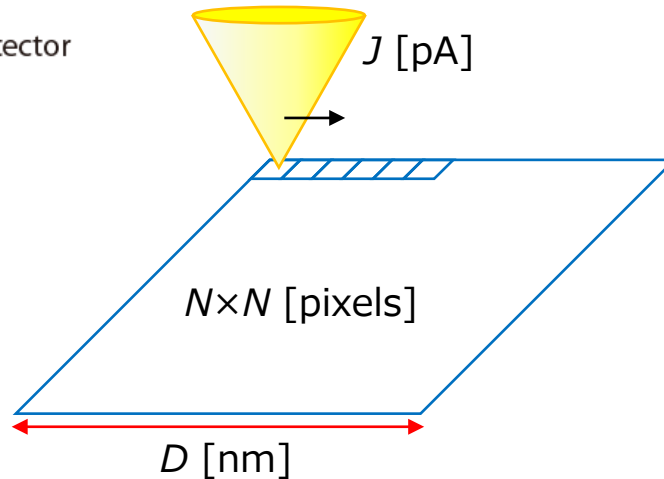
液中ナノ粒子の原子レベル動的観察

M. Takeguchi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 61, SD1024 (2022)



液中STEM

- ・Zコントラスト像により定量的解釈が容易
- ・ビーム照射量の制御が容易（常に一定のプローブ電流）
- ・**ドーズレートをTEMに比べて低く抑えることができる**
- ・同時にEELSによる分析が可能（セルを工夫すればEDSも）
- ・収差補正STEMの大収束角プローブによる深さ分解能向上→高分解能観察が可能になる



$$Dose\ rate = 6.24 \times 10^6 \frac{J}{D^2} \ (e\ nm^{-2}\ s^{-1})$$

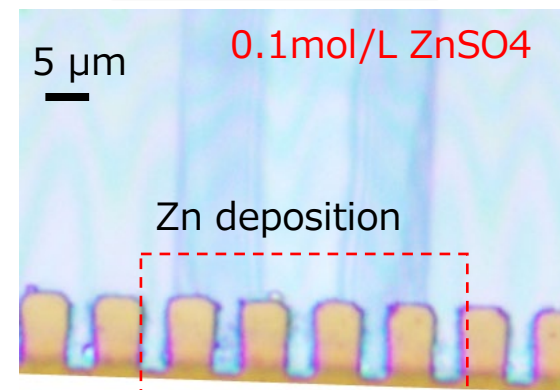
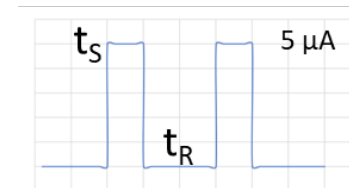
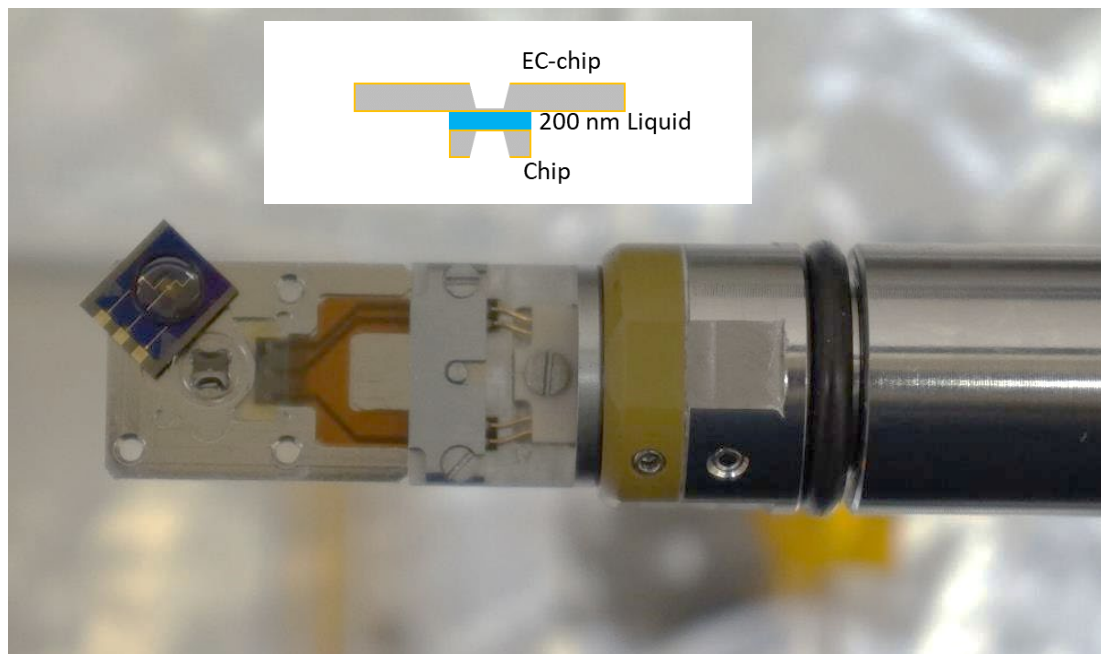
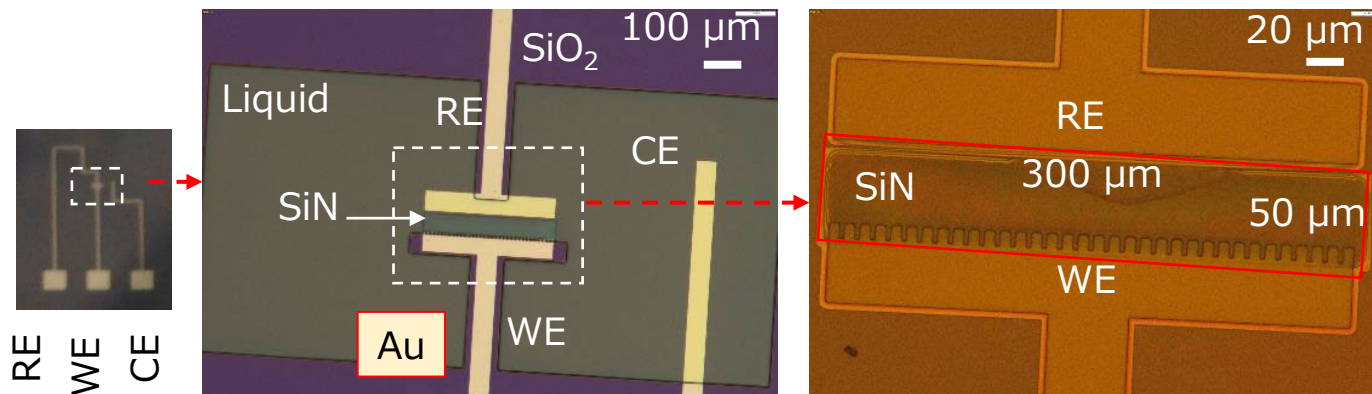
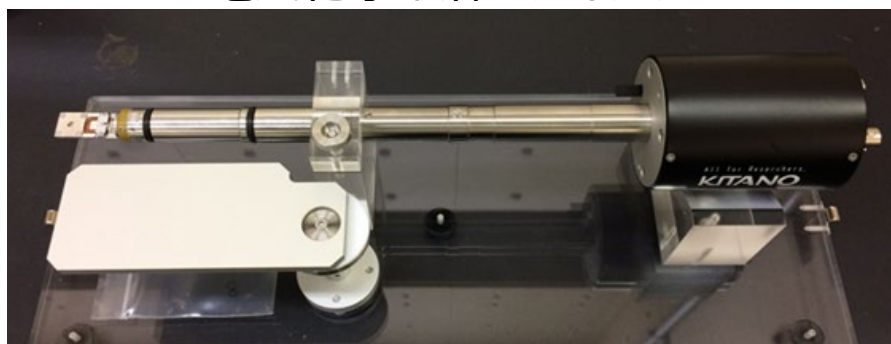
or

$$Dose\ rate = \frac{J}{D^2} \ (pA\ nm^{-2})$$

プローブ電流; J [pA]
画像サイズ(走査幅); D [nm]

電気化学反应用MEMS液体セル(SiN膜液体セル)

電気化学液体セルホルダー

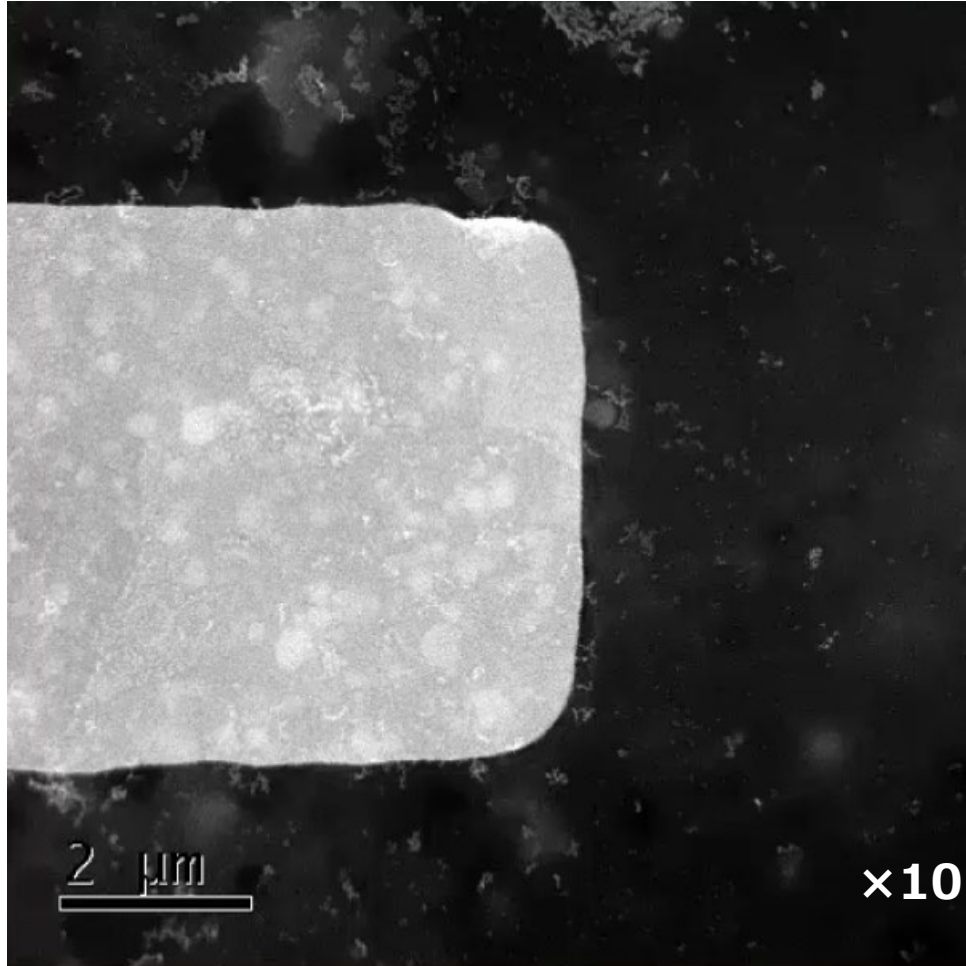


By optical microscope

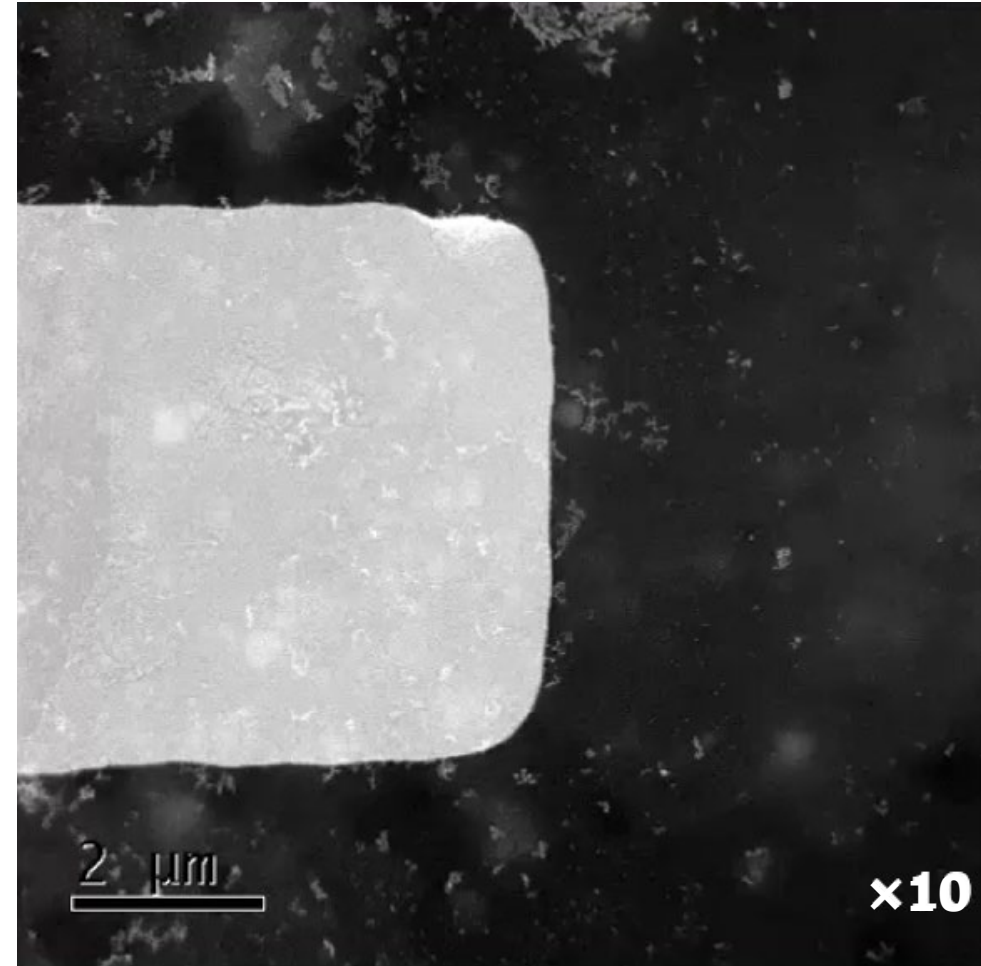
電気化学反应用MEMS液体セル(SiN膜液体セル)観察例

0.1mol/L ZnSO₄

WE (Pt) : +0V to -3.0V



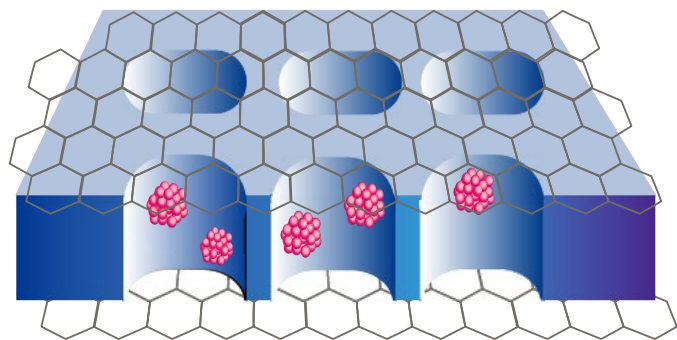
WE(Pt) : +2.8V to -3.0V



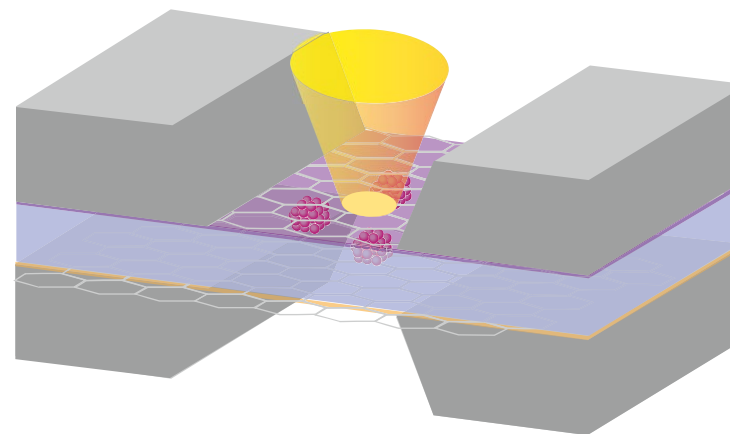
- 液体セル透過型電子顕微鏡法により様々な液中試料のナノスケール観察、分析が可能であることを示した。
- 液体セルにおいて液体の逃げ場となる視野外の空間容量を大きくするなどし、薄い液体層での観察が容易になった(窒化シリコン膜は壊れにくく、かつ繰り返しの開閉も簡単にできる構造)。
- MEMS液体セル(SiN膜液体セル)+収差補正STEM観察では、環境セル内試料のSN比を向上させることによりSN比依存の分解能を向上させ、原子分解能観察が可能であることを紹介した。

今後の課題

第2世代グラフェン液体セル
(Well type)



第3世代グラフェン液体セル
(Flow type or MEMS-Hybrid type)



- ➡ 固体と液体の界面研究のための固液界面グラフェン液体セル
- ➡ セル内電極への電圧付与機構

- 電極/液体の場合は堅牢で絶縁体が望ましい
- 親水性にすることですき間に水が保持しやすい

- ・ 液体あるいは液中試料をナノスケールで観察・分析がしたい企業とのコラボレーションにより、様々な応用研究が期待される。
- ・ MEMS微細加工技術を持つ企業に、本技術を導入することで国産のTEM環境セルの商品化を可能としていただきたい。

- ケミカルなど、液体あるいは液中材料の開発を行っている企業にとって、これまで可視化できなかった微細構造を可視化することができるため、材料開発に貢献できると考えている。
- 自社で高額な設備投資をすることなく液体セルTEM観察技術の導入を希望している企業へ、技術指導等ができればと考えている。

発明の名称：電子顕微鏡用の試料保持用積層体及び電子顕微鏡用の積層体収容ユニット

出願番号：特願2020-176414

出願人：国立研究開発法人物質・材料研究機構

発明者：リ シャオガン、竹口 雅樹

お問い合わせ先

**国立研究開発法人物質・材料研究機構
外部連携部門 企業連携室**

企業様向け総合窓口HP (スマホ対応)

<https://technology-transfer.nims.go.jp/>

