

# 走査透過電子顕微鏡法における環状暗視野像の定量計測システムの開発と二次元材料への応用

山下, 俊介

<https://doi.org/10.15017/1785393>

---

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：全文ファイル公表済

博士論文

走査透過電子顕微鏡法における  
環状暗視野像の定量計測システムの開発と  
二次元材料への応用

九州大学大学院 工学府  
物質創造工学専攻 先端ナノ工学コース

山下 俊介

# 目次

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| <b>第 1 章 序論</b> .....                 | <b>1</b>  |
| 1-1. はじめに.....                        | 1         |
| 1-2. 走査透過電子顕微鏡法.....                  | 2         |
| 1-2-1. 装置構成.....                      | 2         |
| 1-2-2. 観察手法.....                      | 4         |
| 1-3. 環状暗視野法による定量解析の現状と課題.....         | 7         |
| 1-4. 本研究の目的.....                      | 11        |
| 1-5. 本論文の構成.....                      | 12        |
| 参考文献.....                             | 13        |
| <br>                                  |           |
| <b>第 2 章 走査透過電子顕微鏡法の結像理論</b> .....    | <b>17</b> |
| 2-1. はじめに.....                        | 17        |
| 2-2. プローブ形成機構.....                    | 17        |
| 2-2-1. レンズ収差の影響.....                  | 17        |
| 2-2-2. 実効光源分布の影響.....                 | 21        |
| 2-2-3. デフォーカス幅の影響.....                | 22        |
| 2-3. 試料中における電子の動力的回折.....             | 24        |
| 2-3-1. 運動学的回折.....                    | 24        |
| 2-3-2. 動力的回折.....                     | 27        |
| 2-3-3. チャンネリング効果.....                 | 28        |
| 2-3-4. 熱散漫散乱の影響.....                  | 29        |
| 2-4. コントラスト識別限界.....                  | 31        |
| 2-5. まとめ.....                         | 32        |
| 参考文献.....                             | 32        |
| <br>                                  |           |
| <b>第 3 章 環状暗視野像の定量計測システムの開発</b> ..... | <b>36</b> |
| 3-1. はじめに.....                        | 36        |
| 3-2. 信号検出系の応答特性評価による定量計測.....         | 37        |
| 3-2-1. 実験方法.....                      | 38        |
| 3-2-2. 信号検出系の応答特性.....                | 40        |
| 3-2-3. カーブフィッティングによる換算関数の導出.....      | 42        |
| 3-3. 定量計測システムの構築.....                 | 44        |
| 3-4. 開発した定量計測システムの検証.....             | 44        |

|   |           |
|---|-----------|
| 3-5. 定量計測に影響を与える因子 .....                  | 46        |
| 3-6. まとめ.....                             | 48        |
| 参考文献.....                                 | 49        |
| <b>第4章 グラフェンを用いたシミュレーションの定量精度評価.....</b>  | <b>51</b> |
| 4-1. はじめに .....                           | 51        |
| 4-2. 低倍率 ADF 像を用いた平均値の定量比較 .....          | 52        |
| 4-2-1. 実験方法 .....                         | 52        |
| 4-2-2. 取得した低倍率 ADF 像.....                 | 52        |
| 4-2-3. 検出角度範囲の精密計測.....                   | 54        |
| 4-2-4. シミュレーション像の計算 .....                 | 56        |
| 4-3. 原子分解能 ADF 像を用いたプロファイルの定量比較.....      | 57        |
| 4-3-1. 実験方法 .....                         | 58        |
| 4-3-2. 取得した原子分解能 ADF 像.....               | 59        |
| 4-3-3. 残収差の計測.....                        | 60        |
| 4-3-4. 実効光源分布として仮定した関数.....               | 60        |
| 4-3-5. シミュレーション像の計算 .....                 | 62        |
| 4-3-6. デフォーカス幅の影響 .....                   | 62        |
| 4-3-7. 残差評価による実効光源分布の推定 .....             | 63        |
| 4-3-8. G+L 関数の検討.....                     | 68        |
| 4-4. 電子銃輝度の評価.....                        | 70        |
| 4-5. まとめ.....                             | 71        |
| 参考文献.....                                 | 72        |
| <b>第5章 環状暗視野像による結晶構造解析の二次元材料への応用.....</b> | <b>75</b> |
| 5-1. はじめに .....                           | 75        |
| 5-2. 多層グラフェンの積層構造解析.....                  | 75        |
| 5-2-1. 多層領域における積層構造の解析.....               | 76        |
| 5-2-2. シミュレーション結果との比較 .....               | 78        |
| 5-3. チタニアナノシートと吸着色素分子の解析 .....            | 80        |
| 5-3-1. 実験方法 .....                         | 81        |
| 5-3-2. 取得した ADF 像.....                    | 82        |
| 5-3-3. 吸着色素分子の解析.....                     | 83        |
| 5-4. 多形 MoS <sub>2</sub> の解析 .....        | 86        |
| 5-4-1. 実験方法 .....                         | 87        |
| 5-4-2. 取得した ADF 像.....                    | 88        |

|                                      |           |
|--------------------------------------|-----------|
| 5-4-3. シミュレーション結果との比較 .....          | 89        |
| 5-5. まとめ.....                        | 90        |
| 参考文献.....                            | 91        |
| <br>                                 |           |
| <b>第 6 章 総括 .....</b>                | <b>95</b> |
| <br>                                 |           |
| 付録 定量化 DigitalMicrograph Script..... | 100       |
| 謝辞.....                              | 101       |
| 研究業績.....                            | 102       |

## 第 1 章 序論

### 1-1. はじめに

原子レベルの厚みを持つ二次元材料は、2004 年にグラフェンの単離が報告されて以降[1]、六方晶窒化ホウ素や遷移金属カルコゲナイド、層状酸化物など多くの種類が報告されている[2,3]。二次元材料はそれ自身が優れた特性を持つことに加え、ナノサイズのビルディングブロックとして異種材料と組み合わせることができ、精密に構造を制御した機能性ナノ構造体への展開が期待されている[4]。一般に材料が示す物性や機能は、ドーパントや界面の原子構造などにより支配されるため[5,6]、局所領域の構造を原子レベルで解析可能な電子顕微鏡法が必要不可欠な基盤解析技術の一つとなっている。

電子顕微鏡は 1932 年に Ruska らによって開発された[7]。1966 年には Crewe が高輝度な電界放出型電子銃を走査透過電子顕微鏡に搭載し[8,9]、孤立した重原子(ウラン等)の可視化に成功した[10]。1990 年代には、電子顕微鏡開発当初からの課題であった対物レンズの球面収差を、多極子レンズを用いて補正する装置が製作され、さらなる高空間分解能化が実現された[11-14]。その後も別の研究グループから新たな収差補正法が提案されており、改善が続けられている[15]。球面収差補正装置が普及しつつある現在では、日常的に原子分解能像を得ることが可能となっている。

しかし、電子顕微鏡法とは検出電子数の多寡を任意スケールの像強度として画像化する手法であるため、その像コントラストから試料構造を解析することは容易ではない。例えば、試料中にドーパントや原子空孔が存在していたとしても、それを像強度から識別することは困難である。シミュレーションとの比較により解析を行う場合でも、定性的な比較では試料構造が一意に定まらないことが起こり得る。

2008 年に環状暗視野法とシミュレーションを併用した定量 ADF 像解析法が提案された[16]。この定量解析法では、プローブ電流を基準とした散乱強度を計測することで環状暗視野像を取得し、任意パラメーターを用いずにシミュレーションと比較するため、像コントラストを定量的に解釈できるとしている[17-19]。試料の原子数計測に加え、ドーパントや原子空孔の種類・数・深さ位置さえも解析できる可能性があるため、局所領域の結晶構造解析を可能にする手法として期待されている[20,21]。

本章では、まず代表的な電子顕微鏡法の一つである走査透過電子顕微鏡法(STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy)の装置構成について概説する。その後、

走査透過電子顕微鏡法における観察手法について、本研究が着目する環状暗視野法を中心に説明する。その後、環状暗視野法とシミュレーションを併用した定量解析の現状と課題を示し、本研究の位置づけと目的について述べる。

## 1-2. 走査透過電子顕微鏡法

STEM は薄膜試料上を収束させた電子プローブにより走査し、各走査点における透過あるいは散乱した電子の強度を検出し、検出強度を二次元マッピングすることで像を形成する手法である。STEM では使用する検出器の形状や検出角度範囲により複数の観察手法が存在し、それぞれ異なるコントラストを有する像が得られる。本節では、走査透過電子顕微鏡の装置構成と基本原理を説明した後に、それぞれの観察手法の特徴について述べる。

### 1-2-1. 装置構成

図 1-1(a)に本研究で使用した電子顕微鏡(FEI, Titan<sup>3</sup>)の外観を表わす。電子顕微鏡は室温変動、気圧変動、電磁場、床振動、風速、電源安定度などの影響を受けやすく [22]、空間分解能が向上するほどそれらの影響が顕在化する。そのため、本研究で使用した電子顕微鏡は擾乱の影響を低減した環境に設置されており、本来の性能が発揮できるよう工夫されている。具体的には、室温変動が少なく対流を最低限に抑えられるパネル式空調や、床振動を検知してアクティブに振動を抑える除振システム、装置設置室と操作者を分離した部屋レイアウト、吸音壁などである。図 1-1(b)に装置構成の模式図を示す。本節では装置の構成を、収束プローブの形成・走査を担う電子光学系と、透過散乱電子の検出・像形成を担う信号検出系との 2 つに分けて説明する。

電子光学系は、電子を放出する電子銃、電子を単色化させるモノクロメーター[23]、収束プローブを形成するコンデンサーレンズ系、収束プローブを走査する偏向コイル群、試料に電子を収束する対物レンズから構成される[24]。電子銃から放出された電子は複数段のレンズ系で収束され、縮小された光源の像が試料面上での収束プローブとなる。本研究では、モノクロメーターによる単色化は行わなかったが、モノクロメーター用のレンズを活用して、従来装置ではできなかったプローブ電流の微調整を行った。プローブ収束角はコンデンサーレンズ系の縮小率やコンデンサー絞りの大きさを変えること

で調整できる。プローブを走査するための偏向コイルは上下で対になっており、1 段目で偏向させた電子を 2 段目で振り戻すことで、光軸に対して平行を保ちながらプローブを走査できる仕組みになっている。プローブコレクターと呼ばれる球面収差補正装置が導入されている場合は、コンデンサーレンズ系と偏向コイルの間に組み込まれる。プローブコレクターにより、軸対称レンズで不可避な球面収差を最適化できるため[25,26]、高分解能観察に適した極微小プローブを形成できる。本研究で使用した Titan<sup>3</sup> には、CEOS 社が開発した六極子タイプのプローブコレクター(DCOR)が搭載されている[11-13]。

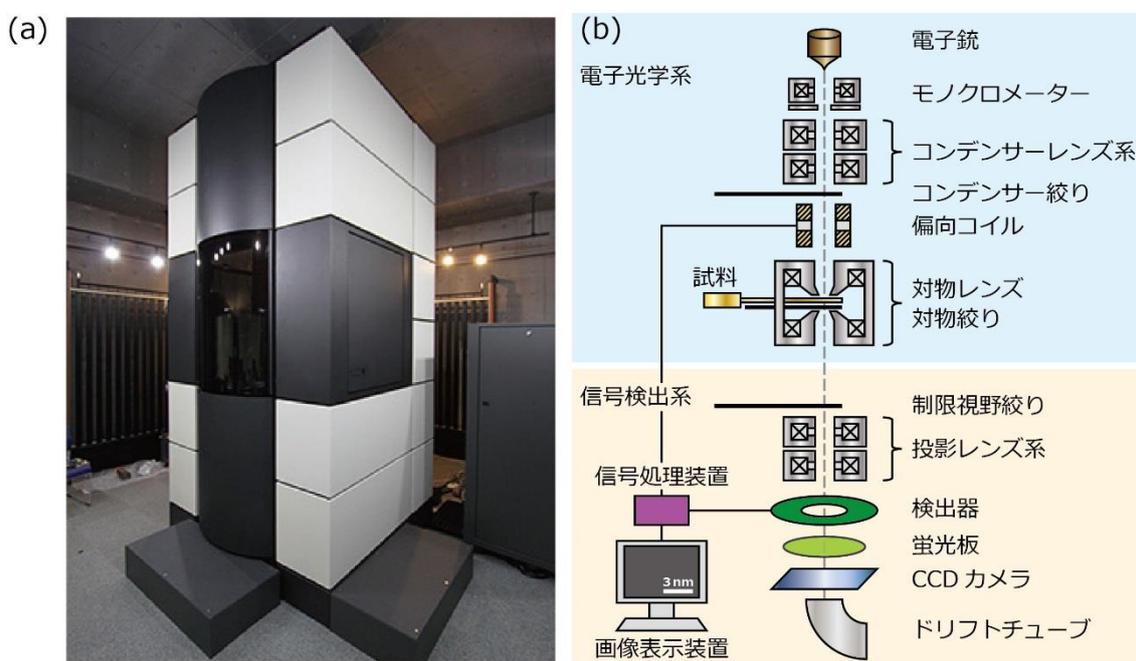


図 1-1. 電子顕微鏡 FEI 社製 Titan<sup>3</sup> (a) 外観 (b) 装置構成の模式図

信号検出系は、電子を検出するための検出器、検出器の信号を取得し画像信号に変換するための信号処理装置および画像表示装置から構成される。収束プローブが試料に入射すると、試料との相互作用により透過電子と散乱電子が発生し、検出器面上に収束電子回折図形が形成される。収束電子回折図形の特定領域の電子を検出し、適切な信号処理を施された信号が STEM 像のある走査点での像強度となる。試料面上でのプローブ走査と各走査点で計測した像強度を同期させることで STEM 像が形成される。本電子顕微鏡には異なる領域の電子を検出できるように、形状の異なる検出器が複数用意されている。レンズ収差を考慮したプローブ形成機構と収束電子回折図形の形成機構について

では第 2 章で、信号処理の概要については 1-2-2 項の最後の段落で述べる。

STEM 像の形成には直接関係しないが、検出器の下部には蛍光板、電荷結合素子 (CCD: Charge Coupled Device) カメラ、電子エネルギー損失分光法 (EELS: Electron Energy-Loss Spectroscopy) 用分光器が設置されている。蛍光板は電子光学系の調整に使用し、CCD カメラと EELS 用分光器内に設置されたドリフトチューブは、本研究ではプローブ電流の計測に使用する。

### 1-2-2. 観察手法

STEM で用いられる検出器には円盤状のものと環状のものがある。収束電子回折図形のどの領域の電子を検出するかによって異なる手法名が与えられている [27]。収束電子回折図形と検出器の位置関係を図 1-2 に示す。円盤状の検出器を用いて散乱角  $\beta$  の小さな電子 ( $\beta < 5$  mrad 程度) を検出する場合は明視野 (BF: Bright-Field) 法と呼ばれる。環状検出器を用いて散乱角の小さな電子 (例えば  $10 < \beta < 20$  mrad)、大きな電子 ( $\beta > 50$  mrad) を検出する場合は、それぞれ環状明視野 (ABF: Annular Bright-Field)、環状暗視野 (ADF: Annular Dark-Field) 法と呼ぶ。ADF 法において検出角度範囲をさらに大きくした場合を高角度環状暗視野 (HAADF: High Angle ADF) 法と呼ぶことや、小さくした場合を LAADF (Low Angle ADF) 法や MAADF (Medium Angle ADF) 法と呼ぶことがある [28]。しかし、それらの厳密な定義は存在しないため、本研究ではこれらを区別せず ADF 法と総称する。各検出器の検出角度範囲はカメラ長を変えることで制御できる。円盤状の検出器を用いる BF 法と環状検出器を用いる ABF/ADF 法は、同時に像を取得することが可能である。

次に、明視野法である BF/ABF 法の特徴について述べる。BF 法では主に試料を透過した電子を検出するため、試料が存在する領域は暗くなり、存在しない真空領域は明るい像コントラストとなる。相反定理から BF-STEM 像と透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) 像のコントラストは等価である [29]。BF 像のコントラストは、透過波と回折波の干渉による位相コントラストであり [24]、デフォーカスや試料厚みに依存して複雑に変化する。したがって、BF 像コントラストの解釈は容易ではなく、シミュレーションとの比較が不可欠である。ABF 法では、プローブ収束角と同程度までの低角散乱された電子を環状検出器で検出する。正焦点近傍では暗いコントラスト位置が原子位置に対応する。収束プローブや検出角度範囲、Deybe-Waller 因子を一定とした条件では像強度が原子番号  $Z$  の約  $1/3$  乗に比例すると報告されており

[30]、軽元素と重元素を同時観察できるという利点を有している。BF 法と比較すると像コントラストの試料厚み・デフォーカス依存性が少ないが、膜厚によって原子番号依存性が変化することが報告されており、シミュレーションとの比較が必要である[30]。

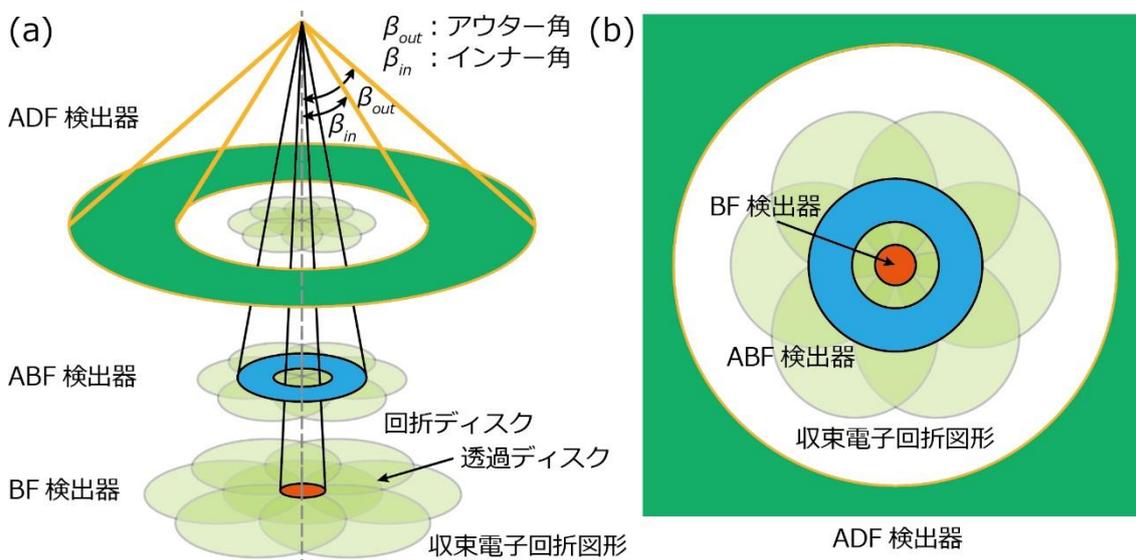


図 1-2. 収束電子回折図形と各検出器の位置関係 (a) 鳥瞰図 (b) 平面図

続いて、本研究が対象とする ADF 法について述べる。ADF 法の特徴は、像強度が原子番号  $Z$  に依存するコントラストを示すことと、試料厚みやデフォーカスへのコントラスト依存性が少ないことである。原子番号  $Z$  に依存するコントラストは  $Z$  コントラストと呼ばれる。これらの特徴により構造直視性に優れ、直感的に解釈可能なコントラストが得られる。ADF 法における  $Z$  コントラストには、図 1-3 に示す Crewe 方式と Pennycook 方式が知られている。本研究では、Pennycook 方式に準じた条件で実験を行っている。

#### (a) Crewe 方式の $Z$ コントラスト[10,31,32]

Crewe らは、環状検出器で弾性散乱電子を検出し、同時に電子分光器で非散乱電子を検出して、両者の比を観察する方法を提唱した。この方法は Crewe による  $Z$  コントラスト法と呼ばれる。単原子の弾性散乱断面積  $\sigma_{el}$  は原子番号  $Z$  の約 2 乗に比例し、非弾性散乱断面積  $\sigma_{inel}$  は  $Z$  の約 1 乗に比例するため、弾性散乱信号と非弾性散乱信号の比  $\sigma_{el}/\sigma_{inel}$  を求めることで  $Z$  に比例した値が得られる。比を求めることによりプローブ電流の不安定性などのノイズが低減され、試料膜厚や電子のエネルギーに依存しないコン

トラストが得られる。この方式により非晶質炭素膜上のウラン原子を高コントラストで捉えることに成功し、電子顕微鏡ではじめて単原子が観察された[10]。この方式では環状検出器のインナー角が 20 mrad 程度であり[10]、結晶性試料では回折コントラストの影響が大きくなるため、Z コントラストの実現は困難となる[32]。

### (b) Pennycook 方式の Z コントラスト[31-34]

Pennycook らは、環状検出器で数十 mrad 以上の高角散乱電子のみを検出することで、原子分解能で原子番号 Z の約 2 乗に比例したコントラストを得る方法を報告した。この方法は Howie によって提案され[34]、Pennycook らによって実験的に検証されたため Pennycook による Z コントラスト法と呼ばれる。原子番号 Z の約 2 乗に比例したコントラストが得られるのは、高角散乱電子が遮蔽された原子核による Rutherford 散乱と見なせることに基づく[35]。高角領域に設定された環状検出器を用いることで、非可干渉性条件での結像になると考えられており、ADF 像は試料構造を表わす物体関数とプローブ強度分布の畳み込みで表わすことができる。非可干渉性条件での結像では、電子線入射方向に原子が連なった原子列ごとに散乱強度を計測することに相当し、その散乱強度は原子列の構成元素と原子数を反映する。Crewe 方式のような比を求める計算は不要であり、その簡便さと解釈の容易さから現在主流の方式である。

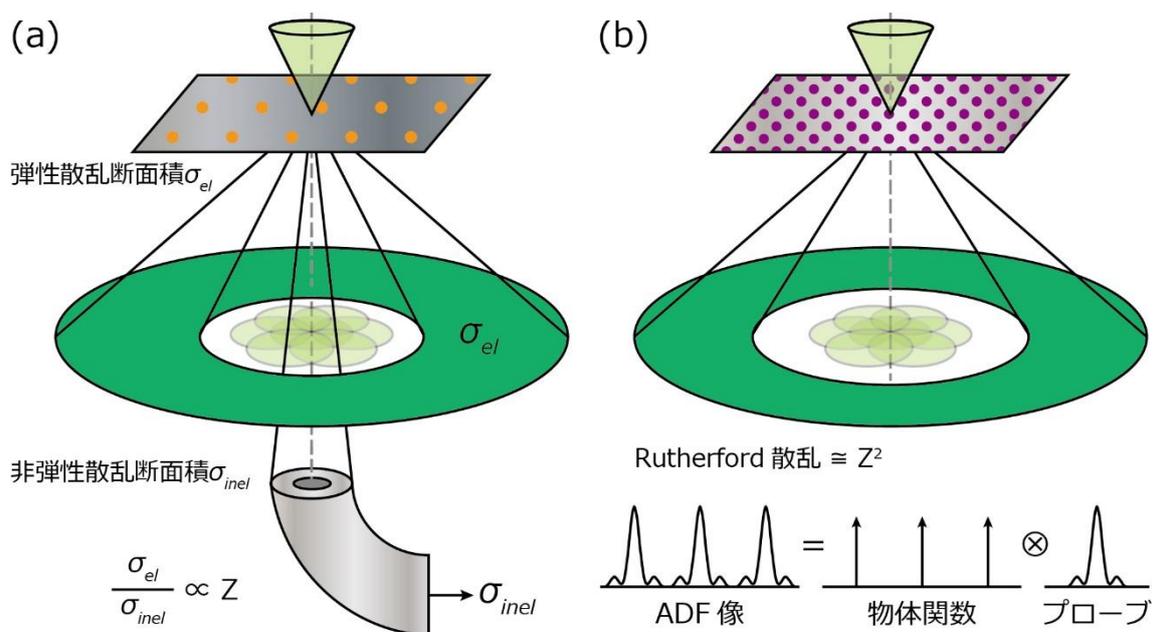


図 1-3. 環状暗視野法における Z コントラスト (a) Crewe 方式 (b) Pennycook 方式

最後に ADF 像が形成されるまでの信号処理について説明する[16,36]。信号処理の詳細については第 3 章でも述べる。ADF 検出器はシンチレータと光電子増倍管(PMT: Photomultiplier Tube)から構成されている。ADF 検出器に到達した電子はシンチレータで一旦光子に変換され、シンチレータと PMT を結ぶライトガイドを通過した後、PMT の光電変換面で再び電子に変換される。この電子は PMT の多段ダイノードで増幅され、増幅された電流がアナログ/デジタル(A/D)コンバーターによりデジタル信号に変換される。このデジタル信号がモニター上に表示される像強度となる。本研究では、散乱強度に相当する ADF 検出器に到達する電流を ADF 検出電流、最終的にモニター上に表示されるデジタル信号を ADF 像強度と呼ぶ。シンチレータと PMT を組み合わせることで、微弱な ADF 検出電流の高感度検出を実現しているが、通常得られるのは物理的な意味を持たない任意スケールの ADF 像強度であり、そのままでは ADF 検出電流そのものを知ることはできない。

### 1-3. 環状暗視野法による定量解析の現状と課題

ここでは、環状暗視野法とシミュレーションを併用した定量解析の現状と課題について述べる。定量解析は 1-2-2 項で述べた Pennycook 方式の Z コントラストにおいて、散乱強度が試料の構成元素とその原子数を反映することに基づく。ADF 像のコントラストを原子数と結びつけて解釈する試みは 1970 年代後半から行われており[37]、非晶質炭素膜上に置かれた原子団の強度が単原子強度の整数倍になることが報告されている。しかしながら、任意スケールの強度では半定量的な解析しか行うことができないため、未知試料の構成元素と原子数を決定することは困難である。

そこで、絶対的なスケールで計測した散乱強度をシミュレーションと比較することによる定量解析法が 2008 年に LeBeau と Stemmer によって提唱された[16]。ここでの絶対的なスケールとは、散乱強度に相当する ADF 検出器に到達する電流をプローブ電流で規格化した値を指す。本研究では、このプローブ電流に対する ADF 検出電流の割合を定量コントラスト  $Q_{ADF}$  [%]と呼んでおり、プローブ電流そのものは  $Q_{ADF} = 100\%$  となる。

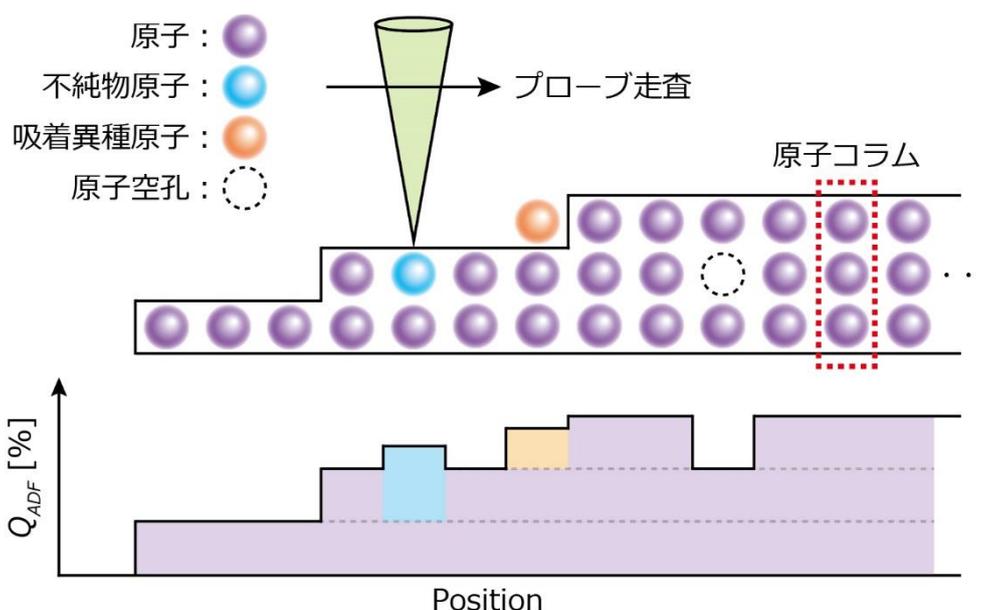


図 1-4. 非可干渉性結像と定量コントラスト  $Q_{ADF}$  の概念図

図 1-4 に非可干渉性結像と  $Q_{ADF}$  の概念図を示す。 $Q_{ADF}$  は、試料構造と電子光学条件、ADF 検出器の検出角度範囲によって決まる値であり、シミュレーションでは同等の値が出力として得られる。したがって、 $Q_{ADF}$  を計測することで、任意パラメーターを用いずに実験結果とシミュレーション結果を比較できる。この定量計測と定量解析により、試料を構成する元素の識別と構成原子数の計測が可能となることが期待される。 $Q_{ADF}$  を計測する定量計測手法としては、LeBeau と Stemmer による方法と Ishikawa らによる方法の 2 つが報告されている[16,38]。次にこの 2 つの方法を説明し、先行研究における課題について述べる。

#### ① : LeBeau と Stemmer による定量計測手法[16]

LeBeau と Stemmer は、ADF 像強度  $S_{ADF}$  をプローブ強度  $S_0$  で規格化することで  $Q_{ADF}$  に相当する値を求める方法を提唱した。ここで ADF 像強度  $S_{ADF}$  とプローブ強度  $S_0$  とは、ADF 検出電流  $I_{ADF}$  とプローブ電流  $I_0$  がそれぞれ信号検出系において信号処理された値である。つまり  $S_0$  とは、 $I_0$  を直接 ADF 検出器に入射させたときの  $S_{ADF}$  である。本研究では、信号検出系における信号処理を表わす関数を応答特性と呼んでいる。入力信号を  $x$  としたときの応答特性を  $f(x)$  で表わすと、この定量計測手法は式(1.1)で表わされる。

$$\begin{aligned}
Q_{ADF} &\cong \frac{S_{ADF}}{S_0} \times 100 \\
&= \frac{f(I_{ADF})}{f(I_0)} \times 100 \quad [\%]
\end{aligned}
\tag{1.1}$$

応答特性 $f(x)$ が線形であれば等号が成立し、 $I_{ADF}$ を $I_0$ で規格化した $Q_{ADF}$ に等しい値となる。しかし、彼らは高角散乱電子の高感度検出が可能な条件では信号検出系が非線形な応答を示すことも報告しており、非線形応答条件下では等号が成立しないため正確な $Q_{ADF}$ を得ることはできない。したがって、この定量計測手法は信号検出系が線形応答を示す限られた条件でのみ適用できる手法である。また、 $I_{ADF}$ そのものは計測しない手法なので、電子数に依存する量子ノイズを評価できないという問題もある。一方で、この定量計測手法は応答特性の詳細を必要とせず、微弱で計測が困難な ADF 検出電流を計測する必要もないため、簡便な手法と言える。この定量計測手法が報告されて以降、材料の構造解析に適用した結果が複数報告されている[17-19]。

## ② : Ishikawa らによる定量計測手法[38]

Ishikawa らは、単電子あたりの信号強度を調べることで  $Q_{ADF}$ に相当する値を求める方法を提唱した。バックグラウンド像を用いた ADF 検出器の精密な較正により、単電子あたりの信号強度  $S$ が加速電圧  $E_0$ 、PMT ゲイン  $G$ 、走査点あたりのプローブ照射時間  $T$ の関数として式(1.2)で表わされることを明らかにしている。

$$S(E_0, G, T) = k_s(E_0) \cdot \left(\frac{G}{T}\right) \tag{1.2}$$

ここで、 $k_s$ は装置定数である。この関係と式(1.3)を用いることで、信号強度像  $I_r$ を検出電子数像  $I_{es}$ に変換することができる。

$$I_{es} = \frac{I_r - B(E_0, G)}{S(E_0, G, T)} \tag{1.3}$$

$B$ はバックグラウンドの信号レベルを表わす。別途  $I_0$ を計測すれば、 $I_0$ に対する  $I_{ADF}$ の割合である  $Q_{ADF}$ と等価な値が得られる。この手法は 1 電子単位の高精度な定量解析が可能という特長を有する。しかし、多くの電子が同時に検出器に入射した場合は想定しておらず、LeBeau らの手法と同様に信号検出系が非線形応答を示す可能性がある。

次に先行研究における課題について述べる。先行研究には、絶対的なスケールで散乱強度を計測する定量計測手法と、シミュレーションとの比較による定量解析手法のそれぞれに課題が存在する。

定量計測手法における課題は、上述したどちらの定量計測手法も信号検出系が線形応答を示す限られた条件下でしか適用できないことである。Ishikawa らは信号検出系の応答特性について報告していないが、LeBeau と Stemmer は高角散乱電子の高感度検出が可能な条件で信号検出系が非線形な応答を示すことを報告している[16]。高角散乱電子の高感度検出は、散乱断面積の小さい軽元素材料や二次元材料の定量計測を行う場合に特に重要である。現時点では、定量計測が可能なシステムを搭載した市販の電子顕微鏡は存在せず、上述した定量計測手法にも課題があるため、軽元素材料や二次元材料などの材料に対して定量計測を行うことは困難である。

定量解析手法における課題は、シミュレーションの定量精度自体が調査されていないことである。定量解析はシミュレーションとの比較に基づくため、シミュレーションが実験結果をどの程度定量的に再現できるかあらかじめ調査する必要がある。しかし、先行研究ではいずれのグループもシミュレーションの定量精度については議論していない[17-19,39]。また、先行研究では単に ADF 像の最大値と最小値のみを比較しているものが多く[17-21,38-41]、原子分解能像のプロファイル形状を実験とシミュレーションで定量的に比較した報告はない。シミュレーションの定量精度が評価されていないのは、主に実験上の技術的課題のためと考えられる。例えば、一般に電子顕微鏡で用いられる試料はその試料厚みが不明であり、正確に計測することも困難である。試料作製法として用いられる集束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam)法では狙った厚みの試料を原子オーダーで作製するのは困難であり[42]、ビーム照射ダメージにより試料表面に本来の構造とは異なる非晶質層が数十 nm 形成されることが報告されている[43]。また、試料厚みの計測手法として知られている EELS の Log-Ratio 法では最大 20%程度の計測誤差が生じる可能性がある[44]。他の技術的課題としては、ADF 検出器の検出角度範囲の計測や実験像に含まれるノイズの評価などが挙げられる。これらの精密計測・定量評価は先行研究では報告されていない。したがって、上述した技術的課題からシミュレーションの定量精度が議論できておらず、実験結果を定量的に再現可能なシミュレーション手法が確立していない。

ADF 像は、X 線回折法では困難な並進対称性を持たない材料や、複数の結晶相が混在する試料、表界面あるいはドーパントを含む局所領域等においても、結晶構造を直接

観察しうる優れた手法である。しかし、先行研究における定量計測手法はすべての材料に適用できるわけではなく、定量解析手法ではシミュレーションの定量精度が確認されていないという課題がある。そのため、現時点では ADF 像から観察試料の結晶構造を議論することは困難である。これらの課題を解決し、ADF 像による結晶構造解析が実現できれば、さまざまな材料の局所領域の結晶構造解析に有用な手法になると考えられる。

#### 1-4. 本研究の目的

本研究の目的は、ADF 像による結晶構造解析を実現することである。その実現のためには、ADF 検出器に到達する高角散乱電子の強度である ADF 検出電流の定量計測手法と、高い定量精度を持つシミュレーションを用いた定量解析手法が必要である。そこで本研究では、1-3 節で述べた定量計測手法と定量解析手法におけるそれぞれの課題を解決し、ADF 像による結晶構造解析を二次元材料に応用することを目的とした。本研究の 3 つの目標を以下にまとめる。

1 つ目の目標は、信号検出系の非線形応答を考慮した定量計測システムの開発である。電子数を定量的に計測でき、軽元素材料や二次元材料を含むあらゆる材料に適用可能な、定量計測システムを開発する。

2 つ目の目標は、シミュレーションの定量精度評価である。試料と実験条件を揃えてシミュレーションが実験結果をどの程度定量的に再現できるか調査する。また、従来研究では報告されていない原子分解能像のプロファイル形状や ADF 像に含まれるノイズの影響についても定量的な評価を行う。

3 つ目の目標は、ADF 像による結晶構造解析の二次元材料への応用である。比較的構造が単純な二次元材料とその積層体を対象とし、開発した定量計測システムを用いた定量 ADF 像の取得と、高い定量精度を持つシミュレーションを用いた定量解析により、結晶構造を解析する。

本研究の目的：ADF 像による結晶構造解析の実現

目標①：信号検出系の非線形応答を考慮した定量計測システムの開発(第 3 章)

目標②：プロファイル形状とノイズの影響も含めたシミュレーションの定量精度評価  
(第 4 章)

目標③：ADF 像による結晶構造解析の二次元材料への応用(第 5 章)

## 1-5. 本論文の構成

本論文は、ADF 像による結晶構造解析の実現を目指して、定量計測システムの開発、シミュレーションの定量精度評価、二次元材料への応用についてまとめたものである。

本章では、走査透過電子顕微鏡法と観察手法の概要について述べた。そして、環状暗視野法とシミュレーションを併用した定量 ADF 像解析法の現状について説明した。先行研究における定量計測手法と定量解析手法の課題を指摘することで、本研究の位置づけと目的を示した。

第 2 章では、STEM の結像理論について述べる。ADF 像が非可干渉性近似により説明でき、構成元素と原子数といった試料の結晶構造を解析可能であるとする理論的根拠を示す。また、ADF 像コントラストに影響を与える因子について説明する。

第 3 章では、信号検出系の応答特性評価による定量計測システムの開発を行う。ここでは、まず信号検出系の応答特性評価を行い、顕著な非線形応答を示す条件を明らかにする。そして、応答特性の逆関数である換算関数を導出し、定量計測システムを構築する。さらに、開発した定量計測システムを実試料に適用することで、顕著な非線形応答を示す条件下においても定量計測が可能か検証する。

第 4 章では、試料厚みが既知で試料作製に伴う非晶質層が存在しないグラフェンを使用し、シミュレーションが実験結果をどの程度定量的に再現できるか調査する。ここでは、ADF 検出器の検出角度範囲などの実験条件も精密に計測した上で実験とシミュレーションとの定量比較を行う。また、原子分解能 ADF 像のプロファイル形状を比較するために、多重計測とドリフト補正により歪みがなく信号ノイズ比の良い高品質な ADF 像を取得する。そして、従来研究では報告されていないノイズの影響についても定量的な評価を行う。

第 5 章では、開発した定量計測システムを多層グラフェン、チタニアナノシート、 $\text{MoS}_2$  という 3 つの二次元材料に応用する。シミュレーションとの比較により定量解析を行うことで、ADF 像による結晶構造解析を行う。

第 6 章では、本研究を総括し、波及効果と今後の課題について述べる。

## 参考文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, **306** (2004) 666-669.
- [2] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **102** (2005) 10451-10453.
- [3] R. Ma and T. Sasaki, Nanosheets of oxides and hydroxides: Ultimate 2D charge-bearing functional crystallites, *Advanced Materials*, **22** (2010) 5082-5104.
- [4] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature*, **499** (2013) 419-425.
- [5] D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo and J. Nakamura, Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts, *Science*, **351** (2016) 361-365.
- [6] K. Takada, N. Ohta and Y. Tateyama, Recent Progress in Interfacial Nanoarchitectonics in Solid-State Batteries, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **25** (2014) 205-213.
- [7] M. Knoll and E. Ruska, Das Elektronenmikroskop, *Zeitschrift für Physik*, **78** (1932) 318-339.
- [8] A. V. Crewe, Scanning electron microscopes: is high resolution possible?, *Science*, **154** (1966) 729-738.
- [9] A. V. Crewe, A High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscope, *Journal of Applied Physics*, **39** (1968) 5861.
- [10] A. V. Crewe, J. Wall and J. Langmore, Visibility of single atoms, *Science*, **168** (1970) 1338-1340.
- [11] H. Rose, Outline of a spherically corrected semiplanatic medium-voltage transmission electron-microscope, *Optik*, **85** (1990) 19.
- [12] M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius and K. Urban, Electron

- microscopy image enhanced, *Nature*, **392** (1998) 768-769.
- [13] M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, B. Kabius and K. Urban, Towards 0.1 nm resolution with the first spherically corrected transmission electron microscope, *Journal of Electron Microscopy*, **47** (1998) 395-405.
- [14] O. L. Krivanek, N. Dellby and A. R. Lupini, Towards sub-Å electron beams, *Ultramicroscopy*, **78** (1999) 1-11.
- [15] H. Sawada, T. Sasaki, F. Hosokawa, S. Yuasa, M. Terao, M. Kawazoe, T. Nakamichi, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto and K. Suenaga, Correction of higher order geometrical aberration by triple 3-fold astigmatism field, *Journal of Electron Microscopy*, **58** (2009) 341-347.
- [16] J. M. LeBeau and S. Stemmer, Experimental quantification of annular dark-field images in scanning transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy*, **108** (2008) 1653-1658.
- [17] A. Rosenauer, K. Gries, K. Muller, A. Pretorius, M. Schowalter, A. Avramescu, K. Engl and S. Lutgen, Measurement of specimen thickness and composition in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  using high-angle annular dark field images, *Ultramicroscopy*, **109** (2009) 1171-1182.
- [18] J. M. LeBeau, S. D. Findlay, L. J. Allen and S. Stemmer, Standardless atom counting in scanning transmission electron microscopy, *Nano Letters*, **10** (2010) 4405-4408.
- [19] S. Kim, Y. Oshima, H. Sawada, T. Kaneyama, Y. Kondo, M. Takeguchi, Y. Nakayama, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, Quantitative annular dark-field STEM images of a silicon crystal using a large-angle convergent electron probe with a 300-kV cold field-emission gun, *Journal of Electron Microscopy*, **60** (2011) 109-116.
- [20] J. Hwang, J. Zhang, A. D'Alfonso, L. Allen and S. Stemmer, Three-dimensional imaging of individual dopant atoms in  $\text{SrTiO}_3$ , *Physical Review Letters*, **111** (2013).
- [21] R. Ishikawa, A. R. Lupini, S. D. Findlay, T. Taniguchi and S. J. Pennycook, Three-dimensional location of a single dopant with atomic precision by aberration-corrected scanning transmission electron microscopy, *Nano Letters*, **14** (2014) 1903-1908.
- [22] D. A. Muller, E. J. Kirkland, M. G. Thomas, J. L. Grazul, L. Fitting and M. Weyland, Room design for high-performance electron microscopy, *Ultramicroscopy*, **106** (2006) 1033-1040.
- [23] K. Kimoto, Practical aspects of monochromators developed for transmission electron microscopy, *Microscopy*, **63** (2014) 337-344.
- [24] D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*. Springer, (2009).
- [25] O. Scherzer, Über einige Fehler von Elektronenlinsen, *Zeitschrift für Physik*, **101** (1936) 593-603.

- [26] O. Scherzer, The Theoretical Resolution Limit of the Electron Microscope, *Journal of Applied Physics*, **20** (1949) 20.
- [27] 日本電子株式会社. 透過電子顕微鏡 基本用語集, <http://www.jeol.co.jp/words/emterms/>.
- [28] S. J. Pennycook and P. D. Nellist. Scanning Transmission Electron Microscopy Imaging and Analysis. Springer, (2011).
- [29] J. M. Cowley, Image Contrast in a Transmission Scanning Electron Microscope, *Applied Physics Letters*, **15** (1969) 58.
- [30] S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo and Y. Ikuhara, Dynamics of annular bright field imaging in scanning transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy*, **110** (2010) 903-923.
- [31] 田中信夫. 電子線ナノイメージング 高分解能 TEM と STEM による可視化. 内田老鶴圃, (2009).
- [32] 日本顕微鏡学会. 第 24 回電子顕微鏡大学 講義テキスト. (2014).
- [33] S. J. Pennycook and D. E. Jesson, High-resolution Z-contrast imaging of crystals, *Ultramicroscopy*, **37** (1991) 14-38.
- [34] A. Howie, Image Contrast And Localized Signal Selection Techniques, *Journal of Microscopy*, **117** (1979) 11-23.
- [35] M. M. Treacy, Z dependence of electron scattering by single atoms into annular dark-field detectors, *Microscopy and Microanalysis*, **17** (2011) 847-858.
- [36] L. Jones, Quantitative ADF STEM: acquisition, analysis and interpretation, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **109** (2016) 012008.
- [37] M. Isaacson, D. Kopf, M. Ohtsuki and M. Utlaut, Atomic imaging using the dark-field annular detector in the stem, *Ultramicroscopy*, **4** (1979) 101-104.
- [38] R. Ishikawa, A. R. Lupini, S. D. Findlay and S. J. Pennycook, Quantitative annular dark field electron microscopy using single electron signals, *Microscopy and Microanalysis*, **20** (2014) 99-110.
- [39] J. LeBeau, S. Findlay, L. Allen and S. Stemmer, Quantitative atomic resolution scanning transmission electron microscopy, *Physical Review Letters*, **100** (2008).
- [40] T. Grieb, K. Muller, E. Cadel, A. Beyer, M. Schowalter, E. Talbot, K. Volz and A. Rosenauer, Simultaneous Quantification of Indium and Nitrogen Concentration in InGaNAs Using HAADF-STEM, *Microscopy and Microanalysis*, **20** (2014) 1740-1752.
- [41] S. Kim, Y. Oshima, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, Study on probe current dependence of the intensity distribution in annular dark field images, *Ultramicroscopy*, **121** (2012) 38-41.
- [42] T. Ishitani and T. Yaguchi, Cross-sectional sample preparation by focused ion beam: A review of ion-sample interaction, *Microscopy Research and Technique*, **35** (1996) 320-

333.

- [43] N. I. Kato, Reducing focused ion beam damage to transmission electron microscopy samples, *Journal of Electron Microscopy*, **53** (2004) 451-458.
- [44] T. Malis, S. C. Cheng and R. F. Egerton, EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM, *Journal of Electron Microscopy Technique*, **8** (1988) 193-200.

## 第 2 章 走査透過電子顕微鏡法の結像理論

### 2-1. はじめに

本研究が目指す環状暗視野(ADF: Annular Dark-Field)像による結晶構造解析は、ADF 像強度が試料の構成元素と構成原子数を反映することに基づく。本章では、走査透過電子顕微鏡法(STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy)の結像理論を、プローブ形成機構と試料中における電子の動力的回折という 2 つの要素に分けて説明する。プローブ形成機構では、レンズ収差、実効光源分布、デフォーカス幅がプローブ強度分布と像コントラストに与える影響について述べる。試料中における電子の動力的回折では、ADF 像のコントラストが入射プローブ強度分布と試料構造の畳み込みで表わされるとする非可干渉性結像近似によって説明できることを示し、ADF 像から元素識別と原子数計測が可能であるという理論的根拠を示す[1,2]。また、原子コラムと呼ばれる電子入射方向に沿って縦に並んだ原子列によって入射電子が強く局在化するチャンネルング効果と ADF 像強度の多くを占める熱散漫散乱が ADF 像コントラストに及ぼす影響についても説明する。そして最後に、ADF 像に含まれる量子ノイズとコントラストの関係について述べる。

### 2-2. プローブ形成機構

本節では、プローブ形成機構とプローブ強度分布に影響を及ぼす因子について説明する。点光源から放出された単色電子を無収差レンズで結像する理想的な条件の場合、電子はレンズの収束作用により試料上でデルタ関数のようなプローブを形成する[3]。これは数学的には平面波のフーリエ変換で表される。しかし、実際の光源は有限のサイズを持ち、放出される電子のエネルギーも一定ではない。さらに、レンズには不完全性由来する収差が存在する。ここでは、それらの因子によりプローブが強度分布を持つことを示す。

#### 2-2-1. レンズ収差の影響

対物レンズに収差が存在する場合、電子がレンズを通過する位置に応じた波面のずれ

が生じる。電子がレンズを通過する位置は収束角に対応するため、収束角に応じた波面のずれが生じる。この波面のずれを波面収差と呼ぶ。この波面収差により、レンズの外側を通過した電子と光軸上を通過した電子は、試料面上の異なる位置に結像する。これは試料面上で電子が1点に収束せず、プローブが広がることを意味する。試料面上における結像位置のずれは幾何収差と呼ばれ、波面収差を角度に対して微分することで求められる。

波面収差による位相変調を考慮した試料面上でのプローブの電子の波動関数 $\psi_0(\mathbf{x})$ は、位相変調された円形開口のフーリエ変換に相当し、レンズ伝達関数 $\exp(-i\chi(\mathbf{k}))$ を用いて式(2.1)で表される[2]。ここで $\mathbf{x}$ 、 $\mathbf{k}$ はそれぞれ試料上および絞り面上の位置ベクトルである。試料は実空間、絞り面は逆空間に対応する。

$$\psi_0(\mathbf{x}) = \int_{\text{aperture}} \exp(-i\chi(\mathbf{k})) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) d\mathbf{k} \quad (2.1)$$

$\chi(\mathbf{k})$ は波面収差関数と呼ばれるレンズ収差による位相変化量を表わす関数である。積分はコンデンサー絞りの円形開口の角度範囲で行う。焦点はずれ量を表すデフォーカス $C_1$ は波面収差の一つであり、本論文では過焦点を正の符号とする。過焦点とはレンズから見て試料面よりも近い側に物面を形成する条件であり、逆に不足焦点とは試料面よりも遠い側に像面を形成する条件である。デフォーカス $C_1$ と代表的な収差の一つである3次球面収差 $C_3$ のみを考えた場合、波面収差 $\chi(k)$ は $|\mathbf{k}| = k$ として、

$$\chi(k) = \frac{2\pi}{\lambda} \left( \frac{1}{2} C_1 k^2 \lambda^2 + \frac{1}{4} C_3 k^4 \lambda^4 \right) \quad (2.2)$$

で表される[2,4]。 $\lambda$ は電子波長、 $k$ は空間周波数であり、収束角 $\alpha$ は $\alpha = k\lambda$ である。この式はデフォーカス量に応じて位相が変調され、プローブ形状が変化することを表している。3次球面収差による幾何収差は収束角の3乗に比例するため、通常は円形の絞りを使用することで収差による位相変調が少ない光軸近傍を通過する電子のみを用いてプローブを形成する。この場合は、絞りを入れたことによる回折収差でプローブ形状が決まり、試料面上には同心円状のエアリーパターンが現れる。このときのFWHMで表わされるプローブ径 $d_D$ は、式(2.3)で見積もることができる[5,6]。

$$d_D = 0.6 \frac{\lambda}{\alpha} \quad (2.3)$$

$\alpha$ を大きくすることで $d_D$ を小さくできるが、軸対称磁場を用いた電子レンズでは必ず正の3次球面収差が発生するため[7,8]、従来の電子顕微鏡では許容できる収束角が10 mrad程度に制限されていた。そのため、加速電圧80 kVにおける $d_D$ は0.2 nm程度で

あった。このような回折収差で制限される場合のプローブ径は回折限界と呼ばれる。

従来の電子顕微鏡において、球面収差係数はレンズ形状などで決まる固有の正值であったが、近年負の球面収差を発生させることが可能な球面収差補正装置が開発され、3次球面収差を最適化できるようになった[9-13]。図 2-1 に加速電圧 80 kV における球面収差補正前後でのロンチグラム、プローブ強度分布のシミュレーション結果を示す。プローブ強度分布は積分強度が 1 となるように規格化して表示した。この図は、本研究のために著者が作成したプログラムで作図したもので、式(2.1)および以下に述べる式(2.4)を用いて計算したものである。プログラムの作成には、Gatan 社製のソフトウェア(DigitalMicrograph)を使用した。ロンチグラムは大収束角プローブを非晶質薄膜試料に入射させたときに検出器面上に現れる回折図形であり[14]、残収差の程度を見積もることができる。中心に見られる一様なコントラストは、残収差によるプローブの広がりが無視できる角度範囲を表わしており、図 2-1(b)に示す収差補正後のロンチグラムでは、一様なコントラストの領域が拡大している。これにより収束角を大きくでき、図 2-1(c)に示すような先鋭化されたプローブが形成可能となる。さらに収差補正は、分解能の向上だけでなくプローブ電流の増大による信号ノイズ比(SN 比: Signal-to-Noise Ratio)の向上という利点ももたらす。加速電圧 80 kV のときの波長は 4.2 pm と比較的長いですが、収差補正により収束角を 30 mrad と大きくすることで 0.1 nm 以下のプローブ径が実現でき、原子分解能観察が可能となっている。

このプローブコレクターを用いる場合には、高次収差の影響を考慮する必要がある。極座標系( $k, \theta$ )を用いると、6 次の波面収差までを含めた波面収差関数 $\chi(k, \theta)$ は式(2.4)で表される[4]。

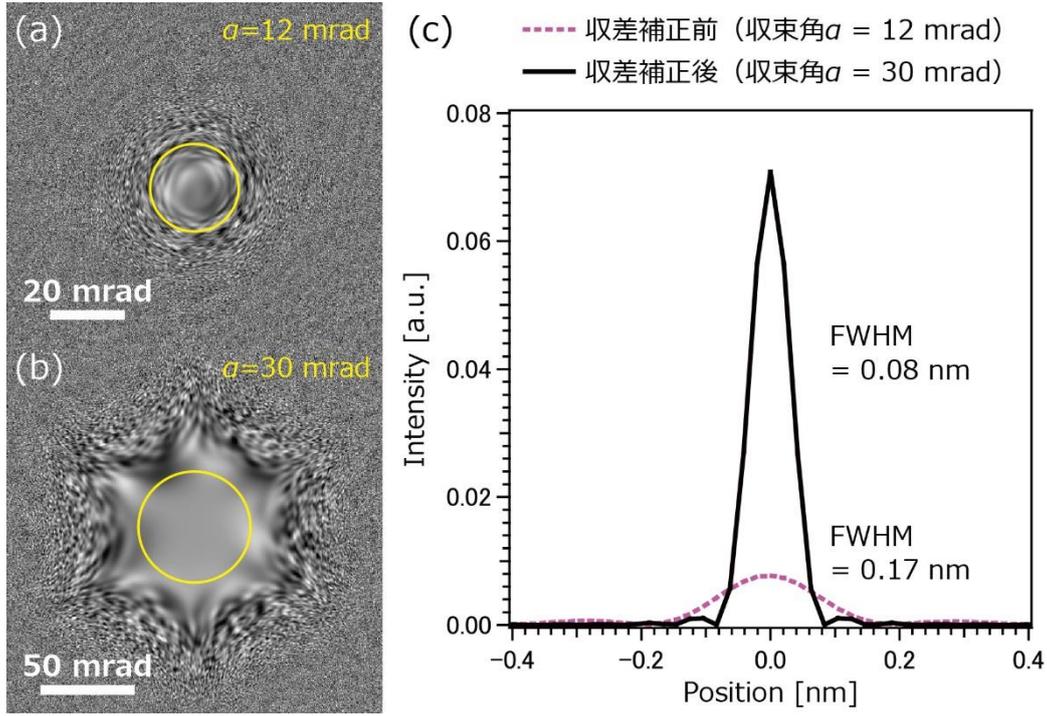


図 2-1. (a) 収差補正前のロンチグラム Scherzer 条件:  $C_1 = -78.8 \text{ nm}$ ,  $C_3 = 1 \text{ mm}$   
 (b) 収差補正後のロンチグラム  $C_1 = 0 \text{ nm}$ ,  $C_3 = 500 \text{ nm}$ ,  $C_5 = 0.5 \text{ mm}$ ,  $A_5 = 1 \text{ mm}$   
 (c) 収差補正前後での規格化したプローブ強度分布

$$\begin{aligned}
 \chi(k, \theta) = \frac{2\pi}{\lambda} & \left( \frac{1}{2} C_1 k^2 \lambda^2 + \frac{1}{2} A_1 k^2 \lambda^2 \cos(2\theta_{A1} - 2\theta) + B_2 k^3 \lambda^3 \cos(\theta_{B2} \right. \\
 & + \theta) + \frac{1}{3} A_2 k^3 \lambda^3 \cos(3\theta_{A2} - 3\theta) + \frac{1}{4} C_3 k^4 \lambda^4 \\
 & + S_3 k^4 \lambda^4 \cos(2\theta_{S3} + 2\theta) + \frac{1}{4} A_3 k^4 \lambda^4 \cos(4\theta_{A3} - 4\theta) \\
 & + B_4 k^5 \lambda^5 \cos(\theta_{B4} + \theta) + D_4 k^5 \lambda^5 \cos(3\theta_{D4} + 3\theta) \\
 & + \frac{1}{5} A_4 k^5 \lambda^5 \cos(5\theta_{A4} - 5\theta) + \frac{1}{6} C_5 k^6 \lambda^6 \\
 & \left. + \frac{1}{6} A_5 k^6 \lambda^6 \cos(6\theta_{A5} - 6\theta) \right) \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

ここでは CEOS 社の表記を採用しており [15]、 $A, B, C$ 等は収差の対称性、 $A_n$ などで表記される下付数字は、幾何収差の次数 $n$ を表す。 $A_n$ は $(n+1)$ 回非点収差、 $B_2$ は 2 次軸上コマ収差、 $S_3$ はスター収差、 $B_4$ は 4 次軸上コマ収差、 $D_4$ は三葉収差、 $C_5$ は 5 次球面収差、 $\theta$ は光軸に垂直な面内での方位角を表わす。 $\theta_{A_n}$ は $(n+1)$ 回非点収差の方向、 $\theta_{B_2}$ は 2 次軸上コマ収差の方向、 $\theta_{S_3}$ はスター収差の方向、 $\theta_{B_4}$ は 4 次軸上コマ収差の方向、 $\theta_{D_4}$ は三葉収差の方向を表わす。これらの収差は、プローブコレクターのソフトウェアを用いて

計測と補正が可能である。本研究で用いた CEOS 社のプローブコレクター(DCOR)では 5 次幾何収差までの計測を行い、4 次までの幾何収差と一部の 5 次幾何収差を補正することができる。また、各収差は経時変化することが報告されており[16,17]、特に $C_1$ ,  $A_1$ などの低次収差はプローブ形状への影響が大きいため像取得時に毎回手動での補正が必要である。残存する低次収差は、ロンチグラムだけでなく ADF 像でも大まかに確認することができる。

## 2-2-2. 実効光源分布の影響

電子銃の光源は有限のサイズを持ち、光源上の各点から放出される電子は互いに非可干渉性であるため、それぞれが試料上で干渉することなくプローブを形成する。このとき形成される広がったプローブは光源を縮小した像であり、本研究ではこのプローブの縮小像を実効光源分布(ESD: Effective Source Distribution)と呼ぶ[3]。実際には顕微鏡本体の機械的・電氣的不安定性によるプローブ広がりが存在し、それらの影響を加味したものが実効光源分布となる。

収差を考慮しない場合の実効光源分布のサイズ $d_{ESD}$ は、単位立体角あたりの電流密度である電子銃輝度 $B$  [ $A\ cm^{-2}\ sr^{-1}$ ]と式(2.5)の関係がある。

$$d_{ESD} = \frac{2}{\pi\alpha} \sqrt{\frac{I_0}{B}} \quad (2.5)$$

ここで $I_0$ はプローブ電流を表わす。この関係は光源の縮小率に依存せず、光学系のどの位置においても成り立つ。この関係から、収束角 $\alpha$ を大きくすることとプローブ電流 $I_0$ を小さくすることにより、より小さなプローブ径が実現できる。しかし、許容できる収束角は 2-2-1 項で述べた収差によって決まり、プローブ電流は後述するコントラストノイズ比(CN 比: Contrast-to-Noise Ratio)の観点から、我々が試料構造を識別するために最低限必要な値が存在する。したがって、一定のプローブ電流を確保しつつ、より小さいプローブ径を実現するためには、より高輝度な電子銃が必要となる。輝度で制限される場合のプローブ径は輝度限界と呼ばれる。実際のプローブ径は回折限界と輝度限界の二乗平均平方根で定義されることが多く[2,5]、収差補正による収束角の拡大と高輝度電子銃の開発が古くから高分解能化の課題となっている。表 2-1 に電子銃の種類ごとの特徴を示す[5,18]。本研究で使用した Schottky 電子銃(FEI, X-FEG)は、プローブ電流の変動が少ないという利点を有しており、プローブ電流の正確な計測が必要となる定量解

析に適している。加速電圧 80 kV のときの輝度は  $5.6 \times 10^8 \text{ A cm}^{-2} \text{ sr}^{-1}$  である[19]。表 2-1 に示すように、電子銃から放出された電子のエネルギーは一定ではなく幅を持っている。この影響について 2-2-3 項で述べる。

実効光源分布を考慮したシミュレーション像  $I_{ESD}$  は、点光源を仮定した ADF 像  $I_P$  に実効光源分布に相当する関数  $F_{ESD}$  を畳み込むことで得られる。

$$I_{ESD} = I_P \otimes F_{ESD} \quad (2.6)$$

$\otimes$  は畳み込みを表わす。本研究で用いた実効光源分布に相当する関数は第 4 章で詳しく説明する。

表 2-1. 各電子銃の特徴[5,18,20]

|   | LaB <sub>6</sub> 熱電子銃 | 冷陰極電界放出電子銃      | Schottky 電子銃    |
|---|-----------------------|-----------------|-----------------|
| 材質  | LaB <sub>6</sub>      | W(310)          | ZrO/W(100)      |
| 仮想光源サイズ                                   | 10 μm                 | 5-10 nm         | 50-100 nm       |
| 陰極温度 [K]                                  | ~ 1900                | 300             | ~ 1800          |
| 輝度 [A cm <sup>-2</sup> sr <sup>-1</sup> ] | 10 <sup>6</sup>       | 10 <sup>9</sup> | 10 <sup>8</sup> |
| 電流変動 [/h]                                 | <3%                   | >10%            | <1%             |
| エネルギー幅 [eV]                               | 2-3                   | 0.2-0.5         | 0.7-1.0         |

### 2-2-3. デフォーカス幅の影響

電子銃から放出された電子は、一般にどのような方式でも有限のエネルギーの幅を持っている。レンズの焦点距離はエネルギーにより異なるため、焦点距離が幅を持つことにつながる。この焦点距離の幅をデフォーカス幅と呼ぶ。

焦点距離の変化は加速電圧やレンズ電流の揺らぎによっても生じ、それらの影響を加味したデフォーカス幅  $DS$  の大きさは式(2.7)で表される。

$$DS = C_c \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta I}{I}\right)^2} \cong C_c \frac{\Delta E}{E} \quad (2.7)$$

ここで  $C_c$  はレンズ系の色収差係数、 $\Delta E$  はエネルギー幅、 $E$  は加速された電子のエネルギーである。加速電圧が小さいほどエネルギー幅の影響が顕在化する。 $\Delta V/V$  と  $\Delta I/I$  はそれぞれ加速電圧、レンズ電流の揺らぎである。デフォーカス幅を持つことにより、異なるエネルギーを持つ電子毎の異なるプローブ形状が重畳されるため、プローブは投影された光源像からさらに広がることになる。デフォーカス幅を持つことに起因するプローブの広がり は色収差と呼ばれる。 $\Delta V/V$  と  $\Delta I/I$  は、通常  $10^{-5}$  以下と小さいので本研究では考慮していない[2]。電子銃から放出される電子のエネルギー分布は系統的なもので

はなくランダムと考えるのが自然なので、デフォーカス幅は本来の焦点距離 $\Delta f_0$ を中心としたガウス分布 $D_{DS}$ になる。デフォーカス幅 $DS$ をガウス分布の  $1/e$  幅とすると、標準偏差 $\sigma_{SD}$ と $DS = 2\sigma_{SD}\sqrt{2}$ の関係がある。

$$D_{DS} = \frac{1}{\sigma_{SD}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\Delta f - \Delta f_0)^2}{2\sigma_{SD}^2}\right) \quad (2.8)$$

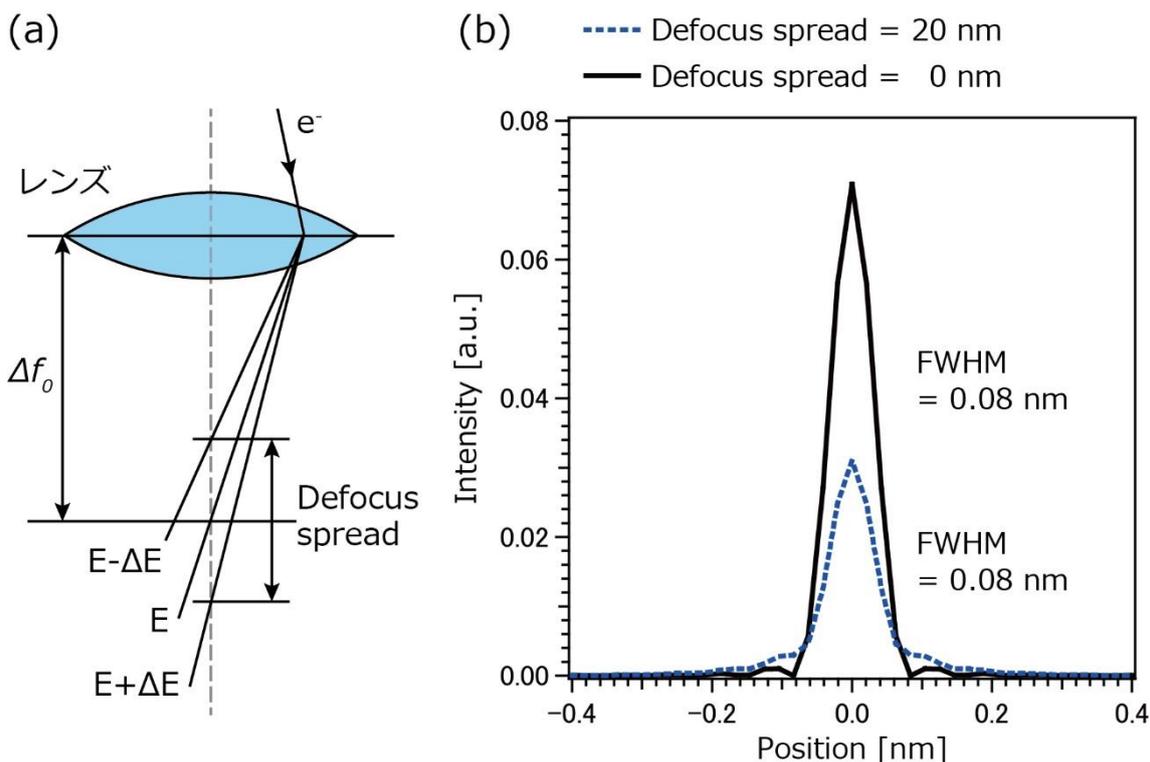


図 2-2. (a) デフォーカス幅の模式図 (b) 規格化したプローブ強度分布への影響  
 $\Delta f_0$ : 本来の焦点距離,  $E$ : 電子エネルギー

図 2-2 にデフォーカス幅の模式図と、プローブ形状に与える影響をシミュレーションした結果を示す。この図は、HREM Research Inc.が提供する DigitalMicrograph プラグインである DeConvHAADF を用いて計算したものである[21]。Schottky 電子銃を想定し、エネルギー幅 $\Delta E = 0.9$  eV、電子エネルギー $E = 80$  keV、色収差係数 $C_c = 1.8$  mm とし、求めた値 $DS = 20$  nm を使用した。収束角は 30 mrad とし、プローブ強度分布は積分強度が 1 となるように規格化して表示した。デフォーカス幅を考慮しても、本来の焦点距離 $\Delta f_0$ で結像したプローブの寄与が大きいため、プローブ FWHM はほとんど変化しない。そのため空間分解能には大きな影響を与えない。しかし、広がったプローブが重畳されるためピーク強度が下がり、裾の強度が増えている。これは、ぼけた ADF 像

の寄与が増えることを表わしており、コントラストの低下をもたらす。

デフォーカス幅を考慮したシミュレーション像は、各デフォーカス条件で求めたシミュレーション像をガウス分布 $D_{DS}$ で重みをつけて平均化することで得られる。

## 2-3. 試料中における電子の動力的回折

本節では、電子の試料中での回折現象について説明する。回折現象を扱う理論には、試料中で回折が 1 回だけ起こると仮定した運動学的回折理論と多重散乱を考慮した動力的回折理論の 2 種類がある。試料に入射した電子は原子核と電子雲が作る静電ポテンシャルにより散乱されるが、電子は物質との相互作用が強いため、物質中で多重散乱が起こりやすい。そのため、散乱強度を定量的に説明するには動力学回折理論が必要となる。ここでは、まず Cowley の結像理論に基づいて運動学的回折について述べる[1,2]。その後、動力的回折理論の一つであるマルチスライス法について説明する。また、高角散乱電子を検出する ADF 法において強度の多くを占める熱散漫散乱(TDS: Thermal Diffuse Scattering)についても説明する。

### 2-3-1. 運動学的回折

試料に入射した電子は、原子核と電子雲が作る静電ポテンシャル $V(x, y, z)$ により散乱されるが、入射電子が十分に高速(例えば加速電圧 80 kV 以上)でかつ試料が非常に薄いと見なせる場合(例えば数 nm 以下)は、試料中で電子が 1 回しか散乱しないとして扱うことができる[2,22]。この近似を運動学的回折と呼ぶ。このときの試料ポテンシャル $V(x, y, z)$ は、電子入射方向に垂直な面に投影した 2 次元関数で近似する。この 2 次元関数を投影ポテンシャル $V_p(x, y)$ と呼び、電子が  $z$  方向に入射すると考えた場合、

$$V_p(x, y) = \int V(x, y, z) dz \quad (2.9)$$

で表わされる。試料に入射した電子は、この投影ポテンシャルに比例した位相変調を受ける。実空間と逆空間における位置ベクトルをそれぞれ $\mathbf{x} = (x, y)$ ,  $\mathbf{k}$ と定義すると、電子が受ける位相変調は、透過関数 $q(\mathbf{x})$ と呼ばれる式(2.10)で表わされる。

$$q(\mathbf{x}) = \exp(i\sigma V_p(\mathbf{x})) \quad (2.10)$$

$\sigma$ は相互作用定数と呼ばれる電子波長 $\lambda$ と加速電圧 $E$ によって決まる比例定数であり、式(2.11)で表わされる。

$$\sigma = \frac{\pi}{\lambda E} \quad (2.11)$$

2-2-1 項で述べたように、試料面上でのプローブ波動関数 $\psi_0(\mathbf{x})$ はレンズ伝達関数 $exp(-i\chi(\mathbf{k}))$ で位相変調された円形開口 $T(\mathbf{k})$ のフーリエ変換 $FT$ で表わされる。

$$\begin{aligned} \psi_0(\mathbf{x}) &= FT[T(\mathbf{k})] = FT[A(\mathbf{k})exp(-i\chi(\mathbf{k}))] \\ A(\mathbf{k}) &= 1: \mathbf{k} \leq \mathbf{k}_{AP} \\ A(\mathbf{k}) &= 0: \text{others} \end{aligned} \quad (2.12)$$

$A(\mathbf{k})$ は絞りを表わす関数であり、 $\mathbf{k}_{AP}$ は絞りの大きさを表わす。 $\alpha = |\mathbf{k}_{AP}|\lambda$ である。試料による位相変調を受けた後の、試料直下の波動関数 $\psi_{Ex}(\mathbf{x})$ は、式(2.13)で表わされる。

$$\psi_{Ex}(\mathbf{x}) = \psi_0(\mathbf{x})q(\mathbf{x}) \quad (2.13)$$

検出器面上で収束電子回折(CBED: Convergent Beam Electron Diffraction)図形を作る波動関数 $\Psi_{Ex}(\mathbf{k})$ は、試料直下の波動関数 $\psi_{Ex}(\mathbf{x})$ のフーリエ変換により求められる。

$$\Psi_{Ex}(\mathbf{k}) = FT[\psi_0(\mathbf{x})q(\mathbf{x})] = T(\mathbf{k}) \otimes Q(\mathbf{k}) \quad (2.14)$$

検出器面上の波動関数は強度分布 $I(\mathbf{k})$ として計測される。強度分布は振幅の絶対値の二乗なので、

$$I(\mathbf{k}) = |\Psi_{Ex}(\mathbf{k})|^2 = |T(\mathbf{k}) \otimes Q(\mathbf{k})|^2 \quad (2.15)$$

試料面上のある点における像強度 $I(\mathbf{x})$ は、CBED 図形の強度を検出器全体にわたって積分した値である。

$$\begin{aligned} I(\mathbf{x}) &= \int D(\mathbf{k})I(\mathbf{k})d\mathbf{k} = \int D(\mathbf{k})|T(\mathbf{k}) \otimes Q(\mathbf{k})|^2 d\mathbf{k} \\ D(\mathbf{k}) &= 1: \mathbf{k}_{in} \leq \mathbf{k} \leq \mathbf{k}_{out} \\ D(\mathbf{k}) &= 0: \text{others} \end{aligned} \quad (2.16)$$

$D(\mathbf{k})$ は検出器を表す窓関数であり、 $\mathbf{k}_{in}$ と $\mathbf{k}_{out}$ はそれぞれ検出器のインナー角、アウトア角を表わす。

投影ポテンシャルが極めて小さい場合には、弱位相物体近似が成り立ち、指数関数を展開した1次の項のみを考えれば良い。

$$q(\mathbf{x}) = 1 + i\sigma V_p(\mathbf{x}) \xleftrightarrow{FT} Q(\mathbf{k}) = \delta + i\sigma F(\mathbf{k}) \quad (2.17)$$

ここでの $F(\mathbf{k})$ は2次元構造に対する構造因子に相当するものである。この場合の検出器面上での強度分布 $I(\mathbf{k})$ は式(2.18)で表される。

$$I(\mathbf{k}) = |T(\mathbf{k})|^2 + \sigma^2 |F(\mathbf{k}) \otimes T(\mathbf{k})|^2 \quad (2.18)$$

$|T(\mathbf{k})|^2 = |A(\mathbf{k})|^2$ であり CBED 図形に透過ディスクが現れることに相当する。ADF 法では、透過ディスクを除いた高角領域で積分した値がある点における像強度 $I(\mathbf{x})$ となる

ので、

$$I(\mathbf{x}) = \sigma^2 \int |F(\mathbf{k}) \otimes T(\mathbf{k})|^2 d\mathbf{k} \quad (2.19)$$

パーセバルの関係式を使うと、

$$I(\mathbf{x}) = \sigma^2 \int |V_p(\mathbf{x}') \psi_0(\mathbf{x} - \mathbf{x}')|^2 d\mathbf{x}' \quad (2.20)$$

$$I(\mathbf{x}) = \sigma^2 V_p^2(\mathbf{x}) \otimes |\psi_0(\mathbf{x})|^2$$

ADF 像の強度  $I(\mathbf{x})$  が試料投影ポテンシャル  $V_p^2(\mathbf{x})$  とプローブ強度分布  $|\psi_0(\mathbf{x})|^2$  の畳み込みで表されることから、ADF 像は原子コラムごとの散乱強度を独立して計測していると解釈できる。このような解釈を非可干渉性結像近似と呼ぶ。投影ポテンシャルとプローブ強度分布はともに正值なので、原子位置が常に輝点に対応し、構造直視性に優れた像が得られる。また、投影ポテンシャルは電子光学条件には依存しないので、プローブ強度分布が ADF 法の分解能を支配することを意味している。ここまでに説明した ADF 像の結像過程を図 2-3 にまとめる。

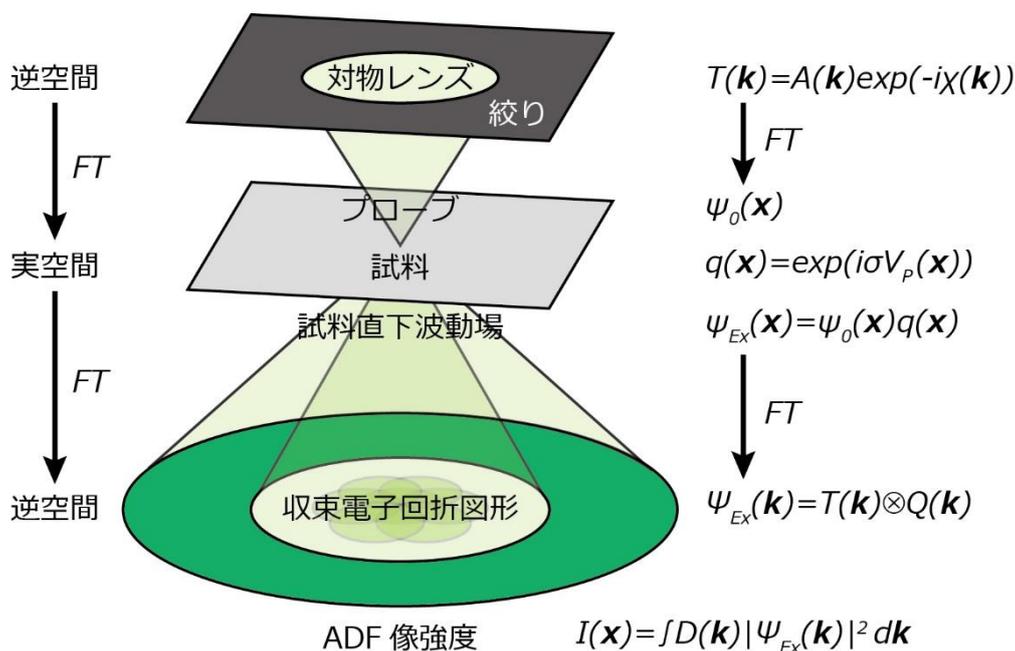


図 2-3. ADF 像の結像過程

ADF 法で検出するような高角散乱は、原子核近傍で散乱される Rutherford 散乱と見なすことができるため、各原子からの散乱強度は原子番号  $Z$  の約二乗に比例すると考えられている[23]。したがって、各原子コラムからの散乱強度は、原子コラムを構成す

る原子数とその原子番号を反映する。これが ADF 法により試料の元素識別と原子数計測が可能であるという理論的根拠である。原子番号  $Z$  の冪指数は、ADF 検出器のインナー角や後述する Debye-Waller 因子に依存することが報告されている[24-28]。また実際には、2-2-1 項で述べた収差等によるプローブの広がりや 2-3-2 項で述べる動力的効果を検討する必要があるため、定量的な解析のためにはシミュレーションとの比較が必須である。

### 2-3-2. 動力的回折

試料の厚みが数 nm 以上の場合、散乱強度を定量的に説明するためには多重散乱を考慮した動力学回折理論が必要となる。ここでは、最もよく用いられるマルチスライス法について説明する[29-31]。マルチスライス法の原理を図 2-4 に示す。

マルチスライス法では、厚さ  $Z$  の試料を電子の入射方向に対して  $N$  分割し、厚さ  $\Delta Z = Z/N$  のスライスの積み重ねと考える。このスライスには位相格子とも呼ばれ、位相格子内のポテンシャルは投影ポテンシャルとして扱う。各スライスでの位相変調は、投影ポテンシャルを用いた透過関数で表される。各位相格子が十分薄ければ、弱位相物体として扱うことが可能である。スライスから出射した電子は、平均内部ポテンシャルを持った空間中を距離  $\Delta z$  だけフレネル回折し、次のスライスに入射する。空間中を伝播する際の位相変調は、伝播する球面波を放物面波で近似した場合、式(2.21)に示す伝播関数  $p(\mathbf{x})$  を畳み込むことで表わされる。

$$p(\mathbf{x}) = \frac{1}{i\lambda\Delta Z} \exp\left[-\frac{\pi i \mathbf{x}^2}{\Delta Z}\right] \quad (2.21)$$

したがって、 $j-1$  枚目のスライスを出た電子が、 $j$  枚目のスライスに入射し、空間を伝播した後の波は、実空間と逆空間でそれぞれ

$$\begin{aligned} \psi_j(\mathbf{x}) &= [\psi_{j-1}(\mathbf{x})q_j(\mathbf{x})] \otimes p_j(\mathbf{x}) \\ \Psi_j(\mathbf{k}) &= \Psi_{j-1}(\mathbf{k}) \otimes FT[q_j(\mathbf{x})] \times FT[p_j(\mathbf{x})] \end{aligned} \quad (2.22)$$

と表される。このように、透過関数による位相変調と伝播関数による位相変調を交互に繰り返し計算することで、試料内での多重散乱を考慮した試料直下での波動関数  $\psi_{Ex}(\mathbf{x})$  を求めることができる。

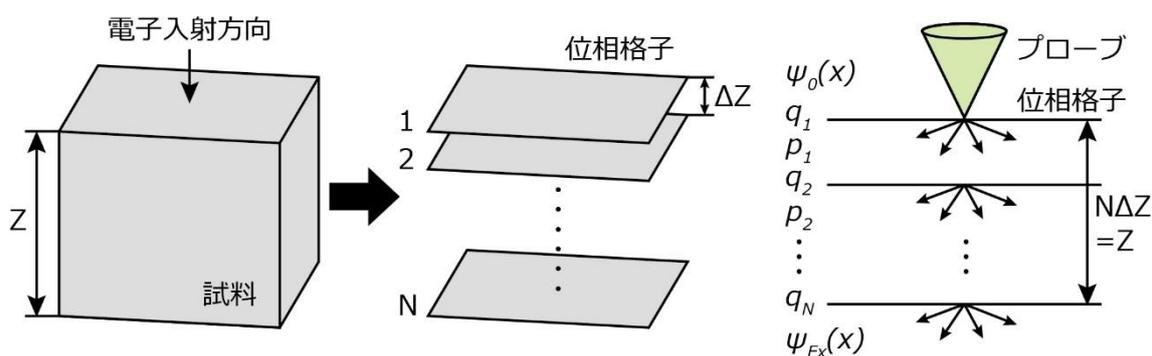


図 2-4. マルチスライス法の原理

畳み込み定理を利用すると、フーリエ変換により畳み込みを積として計算できるため、実際のシミュレーションでは高速フーリエ変換(FFT: Fast Fourier Transform)を用いて、実空間と逆空間の計算を交互に行うことで効率良く計算を行うことができる。本研究におけるシミュレーションでは、このマルチスライス法をベースとしたソフトウェア(HREM Research Inc., xHREM)を使用した[32]。

検出器面上で散乱強度をより正確に計測するためには、逆空間でのサンプリング間隔を小さくし回折波を細かく計算する必要がある。FFT を利用したマルチスライス法では、逆空間におけるサンプリング間隔は実空間における試料サイズの逆数となる。したがって、実空間において結晶構造の単位胞をスライス面内で複数繰り返したスーパーセルを作製することで、散乱強度の正確な計測が可能となる。本研究では、基本的なスーパーセルサイズを1辺 100 Å としている。これは逆空間におけるサンプリング間隔 0.01 Å<sup>-1</sup>に相当する[33]。また、散乱波の最大計算範囲は  $s = \sin\theta/\lambda = 5 \text{ \AA}^{-1}$  とした。これは加速電圧 80 kV における散乱角で 420 mrad まで計算に取り入れたことに相当する。

### 2-3-3. チャンネリング効果

厚みのある試料の晶帯軸に沿ってプローブが入射する場合、原子コラム近傍に電子が局在して伝播する強い動力的回折効果が生じる。これは、試料内の原子が電子に対して凸レンズのような働きをすることで生じるもので、チャンネルリング効果と呼ぶ[34-36]。図 2-5 に SrTiO<sub>3</sub> 試料内における電子伝播の様子をシミュレーションした結果を示す。この図は xHREM を使用してシミュレーションを行い、各位相格子における波動関数を出力・表示したものである。図 2-5 上部に示すように原子コラム間にプローブが入射した場合は、深さ数 nm 程度ですぐにプローブが広がってしまう。また、隣接する

原子コラムに電子が伝播してしまう様子が確認できる。これはデチャンネルング効果と呼ばれる。一方で、下部に示す Ti-O 原子コラムに入射した場合には、原子コラム近傍に電子が強く局在し、その強度が振動しながら伝播していく。このチャンネルング効果により、大収束角プローブを用いた場合でもプローブが非局在化せず、非可干渉性結像近似が成立する。また、チャンネルング効果により同じ組成の試料であっても原子の並び方や層状物質の場合は積層の仕方によって検出強度が変化する[37]。これを利用してドーパント原子の深さ位置を特定することが可能である[38-40]。

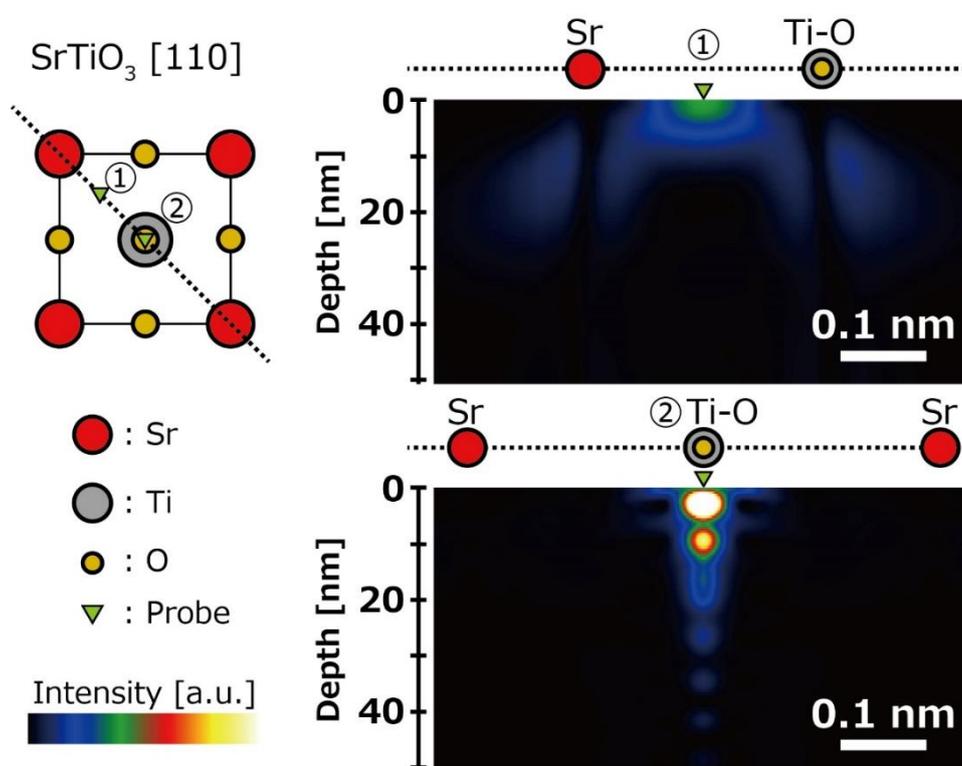


図 2-5. 異なるプローブ位置での SrTiO<sub>3</sub> 試料内での電子伝播の様子  
シミュレーション条件: 加速電圧 80 kV, 収束角 20 mrad,  $C_1 = 0$  nm,  $C_3 = 0$  nm

#### 2-3-4. 熱散漫散乱の影響

高角散乱電子を検出する ADF 法では、回折ディスクを形成する弾性散乱だけでなく回折図形のバックグラウンドとなる散漫散乱の寄与が大きい。この散漫散乱は熱散漫散乱と呼ばれ、原子が熱振動によって平衡位置からずれることによって生じる。TDS 強度  $I_{TDS}$  は、 $f(\mathbf{s})$  を弾性散乱の原子散乱因子、 $\mathbf{s}$  を散乱ベクトルとして式(2.23)で与えられる。

$$I_{TDS}(B, \mathbf{s}) \propto \int_{\text{detector}} f^2(\mathbf{s})(1 - \exp(-2B\mathbf{s}^2))d^2\mathbf{s}, \quad \mathbf{s} = \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad (2.23)$$

積分は検出器が電子を捉える角度範囲で行う。 $\exp(-2B\mathbf{s}^2)$ は熱振動による弾性散乱強度の減衰を表わす因子であり、Debye-Waller 因子と呼ばれる。 $B$ は温度因子あるいは原子変位パラメーターと呼ばれる熱振動の大きさを表わす因子であり、式(2.24)で表わされる[41]。

$$B = 8\pi^2\bar{u}^2 \quad (2.24)$$

$\bar{u}^2$ は反射面に垂直方向の熱振動による振幅の平均二乗変位を表わす。式(2.23)から TDS 強度は弾性散乱強度の減衰分として表わされ、個々の原子の温度因子に依存して敏感に変化する[42]。また、TDS と弾性散乱は散乱角度分布が異なるため、検出強度の総和は一定にはならず試料温度に依存する。図 2-6 に Weickenmeier-Kohl の原子散乱因子を使用して計算した弾性散乱強度と TDS 強度の散乱角依存性を示す[43]。この図は、論文[43]に記載の近似式と式(2.23)を使用し、すべての原子の温度因子 $B$ を  $0.5 \text{ \AA}^2$  として計算した結果である。弾性散乱強度は散乱角の 4 乗分の 1 で急激に弱まるため[2]、高角領域になるにつれて TDS 強度が優勢となる。ADF 法では、強い回折ディスクが検出器に入ると非可干渉性が失われてしまう場合があるため[44]、非可干渉性を保つために TDS 強度が優勢となる角度を目安にインナー角を設定することが多い[45,46]。

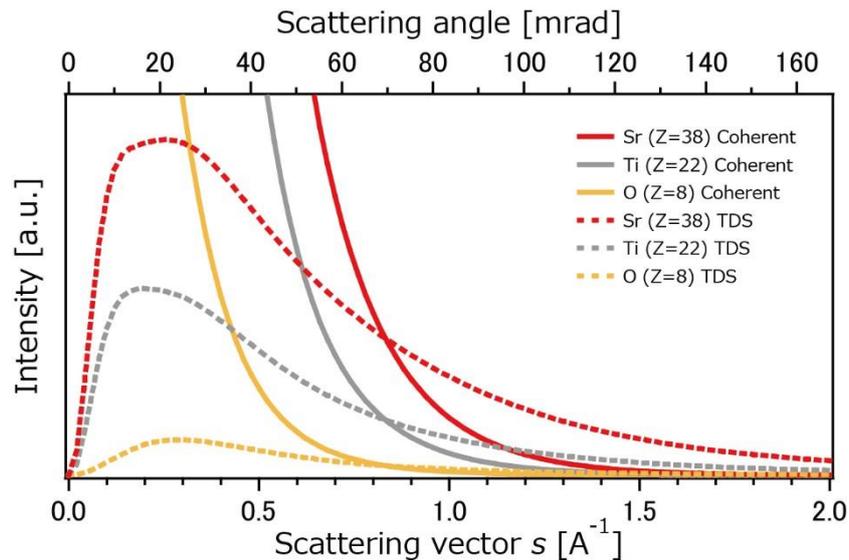


図 2-6. 加速電圧 80 kV,  $B = 0.5 \text{ \AA}^2$  のときの弾性散乱強度と TDS 強度の散乱角依存性

## 2-4. コントラスト識別限界

ここでは、ADF 像に含まれる量子ノイズとコントラストの関係について述べる。プローブ電流や ADF 検出器で検出される電流には、全く不安定性の無い理想的な装置の場合においても、検出される電子数のポアソン分布に従う揺らぎが存在する。この揺らぎは量子ノイズやショットノイズと呼ばれる。そのため、ADF 像は試料構造に由来する信号と量子ノイズとの和で形成される。像コントラスト  $C$  は最大検出電子数  $A$  と最小検出電子数  $B$  の差で定義され、量子ノイズの標準偏差は 1 pixel あたりの平均信号(検出電子数)を  $M$  とすると  $\sqrt{M}$  で表わされる。コントラストと量子ノイズの関係を図 2-7 に示す。我々が試料の構造を識別するためには、2 点間の信号量の差を表わすコントラストと平均ノイズ量の比を表わす CN 比  $\omega$  が 3-5 程度必要である [2,5,47]。

$$C \geq \omega \left( \frac{\sqrt{A} + \sqrt{B}}{2} \right) \quad (2.25)$$

検出電子数はプローブ電流に比例し、量子ノイズはプローブ電流の平方根に比例する。したがって、プローブ電流を大きくする程、コントラストがノイズに対して優勢になり試料構造を識別しやすくなる。この関係は CN 比の観点から、試料構造を識別するために最低限必要なプローブ電流が存在することを意味している。

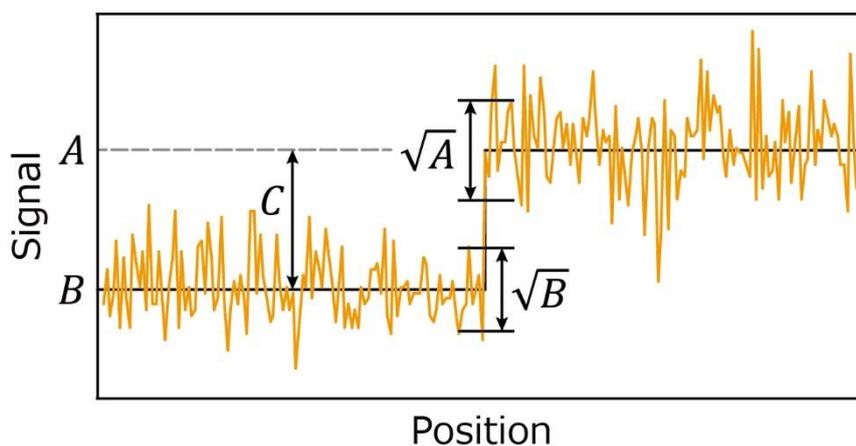


図 2-7. コントラストと量子ノイズの関係

## 2-5. まとめ

本章では、ADF 像が非可干渉性結像近似によって説明できることを示し、ADF 像のみから試料の元素識別と原子数計測が可能であるという理論的根拠を示した。また、プローブ形成機構や試料中での動力的回折について概説し、それぞれに影響を与える因子について説明した。本研究が目指す ADF 像による結晶構造解析は、実験結果とシミュレーション結果を定量比較することで行われる。したがって、シミュレーションが実験結果をどの程度定量的に再現できるか調査する必要がある。第 4 章では、試料と観察条件を厳密に揃えた条件で実験結果とシミュレーション結果を定量比較し、シミュレーションの定量精度を評価する。その際に、本章で述べた ADF 像に影響を及ぼす因子を個別に計測し、シミュレーションにその効果を取り入れる。

## 参考文献

- [1] J. M. Cowley, Configured detectors for STEM imaging of thin specimens, *Ultramicroscopy*, **49** (1993) 4-13.
- [2] 田中信夫. 電子線ナノイメージング 高分解能 TEM と STEM による可視化. 内田老鶴圃, (2009).
- [3] C. Dwyer, R. Erni and J. Etheridge, Measurement of effective source distribution and its importance for quantitative interpretation of STEM images, *Ultramicroscopy*, **110** (2010) 952-957.
- [4] E. J. Kirkland. *Advanced Computing in Electron Microscopy*. Springer, (2010).
- [5] 日本顕微鏡学会関東支部. 新・走査電子顕微鏡. 共立出版, (2011).
- [6] L. Reimer and H. Kohl. *Transmission Electron Microscopy Physics of Image Formation*. Springer, (2008).
- [7] O. Scherzer, Über einige Fehler von Elektronenlinsen, *Zeitschrift für Physik*, **101** (1936) 593-603.
- [8] O. Scherzer, The Theoretical Resolution Limit of the Electron Microscope, *Journal of Applied Physics*, **20** (1949) 20.
- [9] H. Rose, Outline of a spherically corrected semiplanatic medium-voltage transmission electron-microscope, *Optik*, **85** (1990) 19.
- [10] M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius and K. Urban, Electron microscopy image enhanced, *Nature*, **392** (1998) 768-769.

- [11] M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, B. Kabius and K. Urban, Towards 0.1 nm resolution with the first spherically corrected transmission electron microscope, *Journal of Electron Microscopy*, **47** (1998) 395-405.
- [12] O. L. Krivanek, N. Dellby and A. R. Lupini, Towards sub-Å electron beams, *Ultramicroscopy*, **78** (1999) 1-11.
- [13] H. Sawada, T. Sasaki, F. Hosokawa, S. Yuasa, M. Terao, M. Kawazoe, T. Nakamichi, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto and K. Suenaga, Correction of higher order geometrical aberration by triple 3-fold astigmatism field, *Journal of Electron Microscopy*, **58** (2009) 341-347.
- [14] V. Ronchi, Forty Years of History of a Grating Interferometer, *Applied Optics*, **3** (1964) 437.
- [15] M. Haider, S. Uhlemann and J. Zach, Upper limits for the residual aberrations of a high-resolution aberration-corrected STEM, *Ultramicroscopy*, **81** (2000) 163-175.
- [16] S. Uhlemann and M. Haider, Residual wave aberrations in the first spherical aberration corrected transmission electron microscope, *Ultramicroscopy*, **72** (1998) 109-119.
- [17] J. Barthel and A. Thust, On the optical stability of high-resolution transmission electron microscopes, *Ultramicroscopy*, **134** (2013) 6-17.
- [18] 日本顕微鏡学会. 第24回電子顕微鏡大学 講義テキスト. (2014).
- [19] FEI Company. X-FEG module for Titan™, <http://www.fei.com/>.
- [20] A. H. V. van Veen, C. W. Hagen, J. E. Barth and P. Kruit, Reduced brightness of the ZrO/W Schottky electron emitter, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **19** (2001) 2038.
- [21] HREM Research Inc. DeConvHAADF, <https://www.hremresearch.com/Jpn/plugin/HAADFJpn.html>.
- [22] 日本電子株式会社. 透過電子顕微鏡 基本用語集, <http://www.jeol.co.jp/words/emterms/>.
- [23] S. J. Pennycook and D. E. Jesson, High-resolution Z-contrast imaging of crystals, *Ultramicroscopy*, **37** (1991) 14-38.
- [24] P. Hartel, H. Rose and C. Dinges, Conditions and reasons for incoherent imaging in STEM, *Ultramicroscopy*, **63** (1996) 93-114.
- [25] O. L. Krivanek, M. F. Chisholm, V. Nicolosi, T. J. Pennycook, G. J. Corbin, N. Dellby, M. F. Murfitt, C. S. Own, Z. S. Szilagy, M. P. Oxley, S. T. Pantelides and S. J. Pennycook, Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy, *Nature*, **464** (2010) 571-574.
- [26] M. M. Treacy, Z dependence of electron scattering by single atoms into annular dark-field detectors, *Microscopy and Microanalysis*, **17** (2011) 847-858.

- [27] Z. W. Wang, Z. Y. Li, S. J. Park, A. Abdela, D. Tang and R. E. Palmer, Quantitative Z-contrast imaging in the scanning transmission electron microscope with size-selected clusters, *Physical Review B*, **84** (2011).
- [28] K. E. MacArthur, The Use of Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy for Quantitative Characterisation, *Johnson Matthey Technology Review*, **60** (2016) 117.
- [29] J. M. Cowley and A. F. Moodie, The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach, *Acta Crystallographica*, **10** (1957) 609-619.
- [30] K. Ishizuka and N. Uyeda, A new theoretical and practical approach to the multislice method, *Acta Crystallographica*, **A33** (1977) 740-749.
- [31] K. Ishizuka, A practical approach for STEM image simulation based on the FFT multislice method, *Ultramicroscopy*, **90** (2002) 71-83.
- [32] HREM Research Inc. 高分解能電子顕微鏡シミュレーションプログラム xHREM, <https://www.hremresearch.com/Jpn/simulation.html>.
- [33] HREM Research Inc. STEM for xHREM ユーザーガイド v3.10, <https://www.hremresearch.com/Jpn/simulation.html>.
- [34] D. Van Dyck and M. Op de Beeck, A simple intuitive theory for electron diffraction, *Ultramicroscopy*, **64** (1996) 99-107.
- [35] K. Kimoto, R.-J. Xie, Y. Matsui, K. Ishizuka and N. Hirosaki, Direct observation of single dopant atom in light-emitting phosphor of  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>, *Applied Physics Letters*, **94** (2009) 041908.
- [36] Y. G. So and K. Kimoto, Effect of specimen misalignment on local structure analysis using annular dark-field imaging, *Journal of Electron Microscopy*, **61** (2012) 207-215.
- [37] A. Mittal and K. A. Mkhoyan, Limits in detecting an individual dopant atom embedded in a crystal, *Ultramicroscopy*, **111** (2011) 1101-1110.
- [38] J. Hwang, J. Zhang, A. D'Alfonso, L. Allen and S. Stemmer, Three-dimensional imaging of individual dopant atoms in SrTiO<sub>3</sub>, *Physical Review Letters*, **111** (2013) 266101.
- [39] R. Ishikawa, A. R. Lupini, S. D. Findlay, T. Taniguchi and S. J. Pennycook, Three-dimensional location of a single dopant with atomic precision by aberration-corrected scanning transmission electron microscopy, *Nano Letters*, **14** (2014) 1903-1908.
- [40] J. Y. Zhang, J. Hwang, B. J. Isaac and S. Stemmer, Variable-angle high-angle annular dark-field imaging: application to three-dimensional dopant atom profiling, *Scientific Reports*, **5** (2015) 12419.
- [41] 中井泉 and 泉富士夫. 粉末 X 線解析の実際 (第 2 版). 朝倉書店, (2009).
- [42] E. Abe, S. J. Pennycook and A. P. Tsai, Direct observation of a local thermal vibration anomaly in a quasicrystal, *Nature*, **421** (2003) 347-350.

- [43] A. Weickenmeier and H. Kohl, Computation of absorptive form factors for high-energy electron diffraction, *Acta Crystallographica*, **A47** (1991) 590-597.
- [44] Z. Yu, Study of strain fields at a-Si/c-Si interface, *Journal of Applied Physics*, **95** (2004) 3362.
- [45] D. E. Jesson and S. J. Pennycook, Incoherent Imaging of Crystals Using Thermally Scattered Electrons, *Proceedings of the Royal Society of London A*, **449** (1995) 273-293.
- [46] K. Kimoto and K. Ishizuka, Spatially resolved diffractometry with atomic-column resolution, *Ultramicroscopy*, **111** (2011) 1111-1116.
- [47] A. Rose, The Sensitivity Performance of the Human Eye on an Absolute Scale, *Journal of the Optical Society of America*, **38** (1948) 196.

## 第3章 環状暗視野像の定量計測システムの開発

### 3-1. はじめに

環状暗視野(ADF: Annular Dark-Field)像による結晶構造解析を実現するためには、ADF 検出器に到達する高角散乱電子の強度に相当する ADF 検出電流の定量計測手法が必要である。しかし現時点では、ADF 検出電流の定量計測が可能なシステムを搭載した市販の電子顕微鏡は存在せず、先行研究における定量計測手法には 2 つの課題が存在する[1,2]。

先行研究における定量計測手法の主な課題は、信号検出系が線形応答を示す限られた条件でしか適用できないことである[1,2]。Ishikawa らは信号検出系の応答特性について報告していないが[1]、LeBeau と Stemmer は高角散乱電子の高感度検出が可能な条件で、信号検出系が非線形な応答を示すことを報告している[2]。軽元素材料や二次元材料の結晶構造解析を行う場合、高感度検出が可能な条件にも適用可能な定量計測手法が不可欠である。もう 1 つの課題は、LeBeau と Stemmer の手法では電流を計測できないため、ADF 像に含まれるショットノイズを評価できないことである。ショットノイズを定量的に評価するためには、ADF 検出電流を計測できる必要がある。

そこで本研究では、信号検出系の非線形応答を考慮した定量計測システムの開発に取り組む。信号検出系が一定の条件下では、入力である ADF 検出電流と出力である ADF 像強度が応答特性と呼ぶ一定の関係になることに着目し、まず信号検出系の応答特性を詳細に評価する。そして、評価した応答特性に基づき ADF 像強度から ADF 検出電流を計測するための換算関数を導出する。これにより、信号検出系が非線形応答を示す条件下においても ADF 検出電流の正確な計測が可能となる。

本章では、まず信号検出系の詳細な構成と信号処理について説明し、信号検出系の応答特性評価による ADF 検出電流の計測方法について説明する。続いて、応答特性の評価方法とその評価結果について述べる。その後、応答特性の逆関数である換算関数の導出について説明する。そして最後に、開発した定量計測システムにより ADF 検出電流と定量コントラストが正しく計測できるか検証した結果を示す。本研究では、開発した定量計測システムを二次元材料に適用することを想定し、電子線照射によるノックオンダメージが起こりにくい低加速電圧 80 kV で実験を行った[3-5]。

### 3-2. 信号検出系の応答特性評価による定量計測

図 3-1 に信号検出系における信号処理の詳細と本研究で使用する用語の定義を示す。第 1 章でも述べたように、ADF 法では入射プローブを試料上で走査し、試料により 50 mrad 程度の高角に散乱された電子を ADF 検出器で検出する。本研究では、試料に照射する電流をプローブ電流  $I_0$  [pA]、ADF 検出器に到達する電流を ADF 検出電流  $I_{ADF}$  [pA]、プローブ電流  $I_0$  に対する ADF 検出電流  $I_{ADF}$  の割合を定量コントラスト  $Q_{ADF}$  [%] と呼ぶ。ADF 検出電流  $I_{ADF}$  は光電子増倍管 (PMT: Photomultiplier Tube) で増幅され、増幅されたアノード電流はアナログ/デジタル (A/D) コンバーターでデジタル信号である ADF 像強度  $S_{ADF}$  [count] に変換される。PMT での増幅率は装置制御ソフトウェアのコントラスト設定  $f_{con}$  [%] で、ADF 像強度  $S_{ADF}$  のオフセット強度はブライトネス設定  $f_{bri}$  [%] で制御できる。

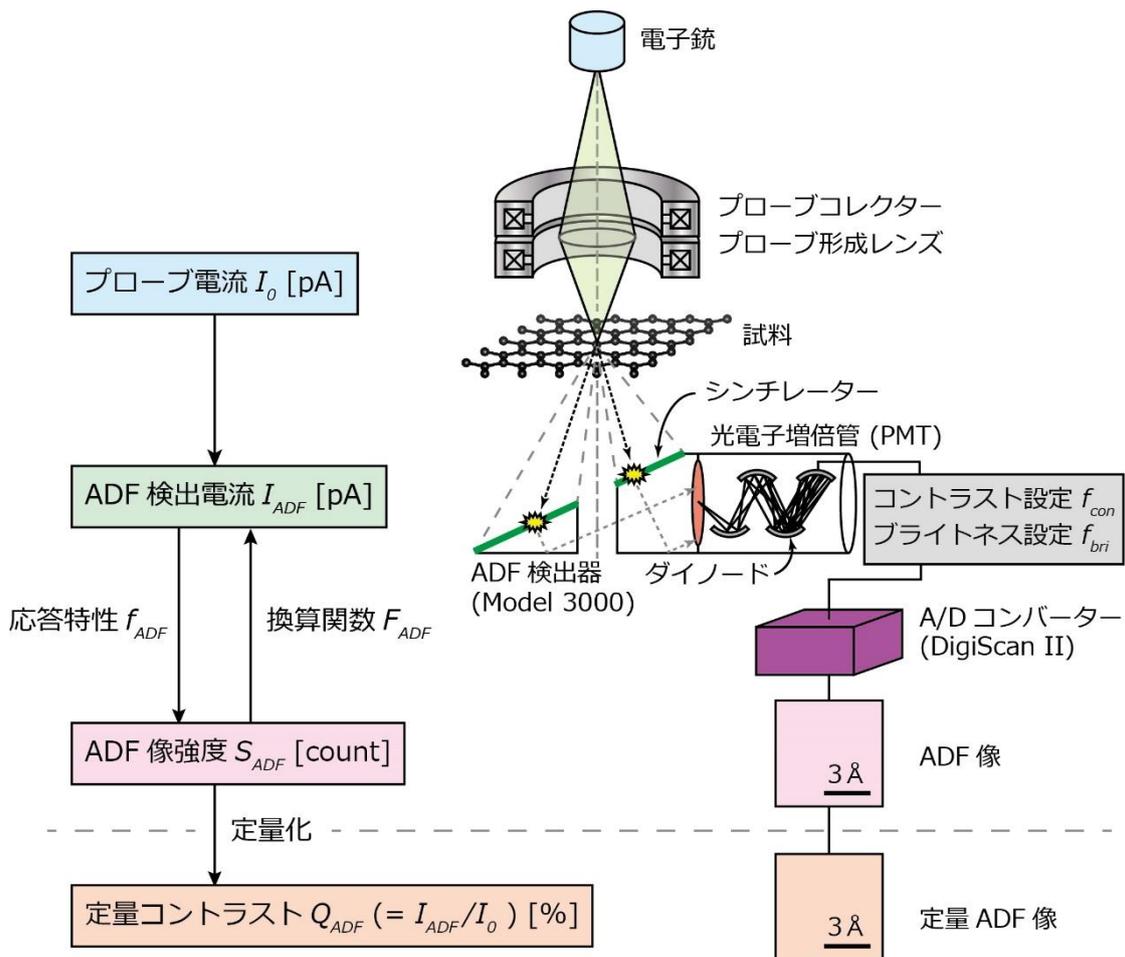


図 3-1. 信号検出系における信号処理

ここで、 $I_{ADF}$  [pA] から  $S_{ADF}$  [count] への変換関数を信号検出系の応答特性  $f_{ADF}$  [count/pA] と定義する。応答特性は  $f_{con}$  と  $I_{ADF}$  の関数である。そして、応答特性の逆関数である  $S_{ADF}$  [count] から  $I_{ADF}$  [pA] への変換関数を換算関数  $F_{ADF}$  [pA/count] と定義する。あらかじめ  $f_{con}$  と  $I_{ADF}$  を変化させた種々の条件で応答特性を評価し、その逆関数である換算関数を求めておけば、 $S_{ADF}$  から  $I_{ADF}$  を間接的に計測することができる。 $I_{ADF}$  が計測できれば、別途計測した  $I_0$  との比を求めることで  $Q_{ADF}$  [%] が得られる。これが、信号検出系の応答特性評価による定量計測の原理である。

次に、信号検出系の非線形性について説明する。応答特性には 2 つの非線形性が存在するため注意が必要となる。1 つ目は PMT 増幅率と  $f_{con}$  の関係である。PMT での増幅率は  $f_{con}$  で制御できるが、これは PMT の多段ダイノード間にかかる印加電圧を制御していることに相当する。増幅率  $\mu$  と印加電圧  $V$  の関係は次式で表わされる[6]。

$$\mu = \frac{a^n}{(n+1)^{kn}} \cdot V^{kn} = A \cdot V^{kn} \quad (3.1)$$

ここで、 $a$  と  $A$  は定数、 $n$  はダイノードの数、 $k$  は電極の構造・材質で決まる 0.7-0.8 の値である。増幅率は、 $f_{con}$  の関数である印加電圧に対して冪関数的に増加する。これが応答特性の 1 つ目の非線形性である。2 つ目は、ある  $f_{con}$  における  $I_{ADF}$  と  $S_{ADF}$  の関係である。理想的には  $f_{con}$  が一定であれば、式(3.1)の増幅率が一定値となるので、 $I_{ADF}$  と  $S_{ADF}$  は線形な関係になる。しかし、実際には  $S_{ADF}$  が最大値に近づくにつれて飽和するような非線形な関係となる。定量解析において問題となるのは、この 2 つ目の非線形性である。先行研究では、この 2 つ目の非線形性を考慮していないため実験条件に厳しい制約が存在している。本研究では、この非線形性に基づいて ADF 像のすべてのピクセル値  $S_{ADF}$  を個別に  $I_{ADF}$  に変換する。これを実現するために、応答特性の詳細な評価とカーブフィッティングによる換算関数の導出に取り組んだ。

### 3-2-1. 実験方法

ここでは応答特性評価の実験方法について説明する。本研究で使用した ADF 検出器は E.A. Fischione Instruments 社製の Model 3000[7]、A/D コンバーターは Gatan 社製の DigiScan II である[8]。データ取得には Titan<sup>3</sup> 装置制御ソフトウェアと Gatan 社製 DigitalMicrograph を使用した[9]。

通常の STEM では検出器面上に逆空間の情報を持つ回折図形が現れるが、投影レン

ズを TEM モードに切り替えることで実空間の情報を持つ像を映し出すことができる。したがって、装置に試料を導入しない状態で TEM モードに切り替えることで、ADF 検出器に収束プローブを直接入射させることができる。プローブを検出器に直接入射させるため、このときの  $I_0$  と  $I_{ADF}$  は等しい値である。この方法で  $I_{ADF}$  を次々に変化させていけば、 $S_{ADF}$  の全範囲である 0 から約 50000 count に渡って、 $I_{ADF}$  から  $S_{ADF}$  への変換関数である応答特性を調べることができる。本研究で開発する定量計測システムを様々な試料に適用することを想定して、 $f_{con} = 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100\%$  でそれぞれ応答特性を評価した。 $f_{con} < 50\%$  の設定は PMT 増幅率が低く使用することがないため、本研究では評価しなかった。

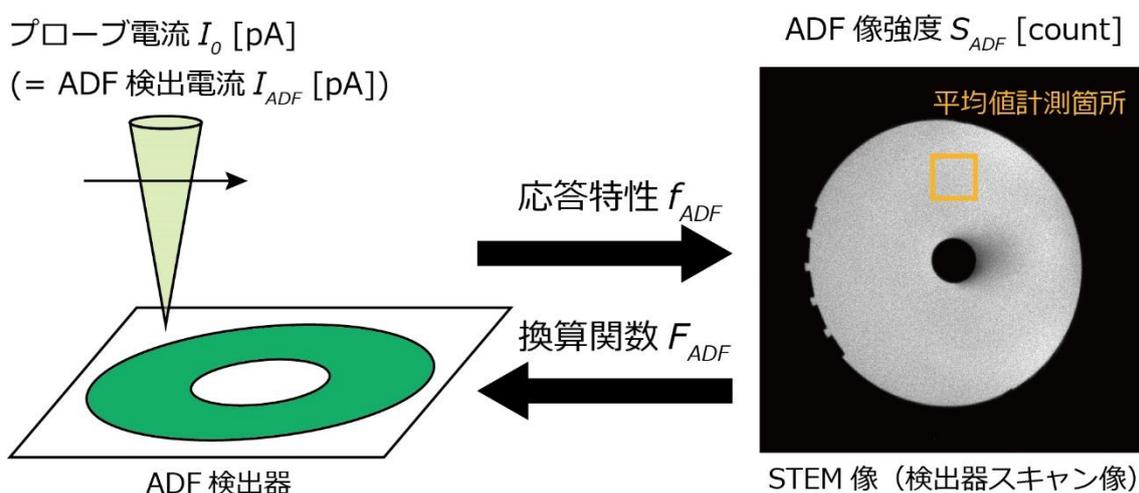


図 3-2. 応答特性の評価方法

図 3-2 に応答特性評価方法の模式図を示した。ADF 検出器には後述する感度不均一性が存在するため、まず検出器上でプローブを走査し検出器スキャン像を取得した。その後、比較的感度が均一な領域の平均値を計測し  $S_{ADF}$  とした。 $I_0$  はモノクロメーターのガンレンズの励磁電流を変えることで調整し、0.02-80 pA の間に設定した。 $I_0$  は蛍光板でも計測が可能だが、pA オーダーの値を正確に計測することが困難なため、CCD カメラを使用して計測した。CCD カメラの電子 1 個あたりの CCD カウントである CCD 変換効率 [count/e-] はあらかじめ計測しており、加速電圧 80 kV のときの CCD 変換効率は 10.3 count/e- であった。この CCD 変換効率はドリフトチューブをファラデーカップとして使用することで計測した。 $I_{ADF}$  及び  $S_{ADF}$  は、1 ピクセルあたりのプローブ照射時間 [s/pixel] における平均値となるため、プローブ照射時間には依存しない。

$f_{con}$  と  $I_0$  以外の A/D コンバーター設定などの条件は全て一定として応答特性を評価した。 $f_{bri}$  は ADF 検出器に電子が全く入射しない状態での  $S_{ADF}$  がゼロになるように調整した。電子を偏向させることで ADF 検出器に電子を全く入射させない状態をビームブランク状態と呼び、このときの  $S_{ADF}$  をオフセット強度と呼ぶ。図 3-3 はオフセット強度と  $f_{con}$  の関係を表わす。加速電圧 80 kV のときは  $f_{bri} = 41.174\%$  とすることでオフセット強度がほぼゼロになるが、 $f_{con}$  を大きくするとオフセット強度がわずかに増加することが明らかとなった。これは PMT のダイノード間にかかる印加電圧が上がったことで、電界放出や熱電子放出による暗電流が発生したためと考えられる[6]。本研究では、3-3 節で述べるソフトウェアによりこのわずかなオフセット強度を除去するようしたため、オフセット強度は常にゼロである。

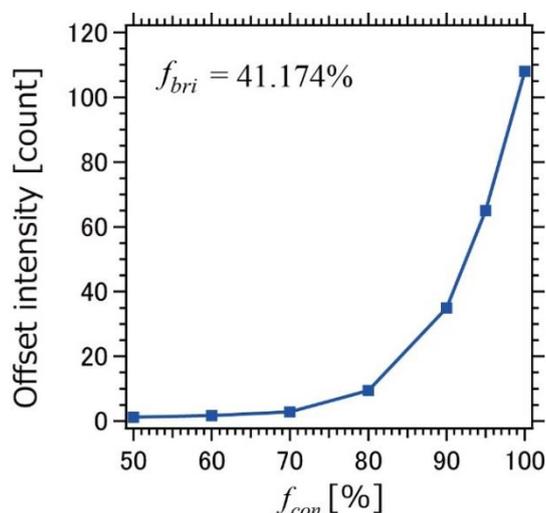


図 3-3. 加速電圧 80 kV のときのオフセット強度と  $f_{con}$  の関係

応答特性の評価後、逆関数である換算関数を導出するため全 ADF 像強度範囲に渡ってカーブフィッティングを行った。カーブフィッティングには WaveMetrics 社製 IGOR Pro を使用した[10]。

### 3-2-2. 信号検出系の応答特性

図 3-4(a)に各  $f_{con}$  における応答特性を示す。横軸と縦軸はそれぞれ  $I_{ADF}$ 、 $S_{ADF}$  を表わす。ここでは ADF 検出器にプローブを直接入射させるため  $I_{ADF}$  と  $I_0$  は等しい。実線は計測点を直線で結んだ実験結果で、破線は理想的な線形応答を表わす。増幅率の小さい  $f_{con} = 50\%$  では、 $S_{ADF}$  が  $I_{ADF}$  に比例する線形応答を示しているが、 $S_{ADF}$  が最大値 50000

count に近づくとわずかに非線形な応答を示した。他の  $f_{con}$  でも同様の傾向が見られ、低  $S_{ADF}$  領域では線形応答を示すが、高  $S_{ADF}$  領域では非線形な応答を示した。 $f_{con}$  が高くなるほど、非線形応答を示す  $S_{ADF}$  が低くなっており、 $f_{con} = 100\%$  では全  $S_{ADF}$  範囲の半分である約 25000 count 以下から非線形な応答を示すことが明らかとなった。これは、増幅率の大きい高感度条件ほど信号検出系が顕著な非線形応答を示すことを表わしている。

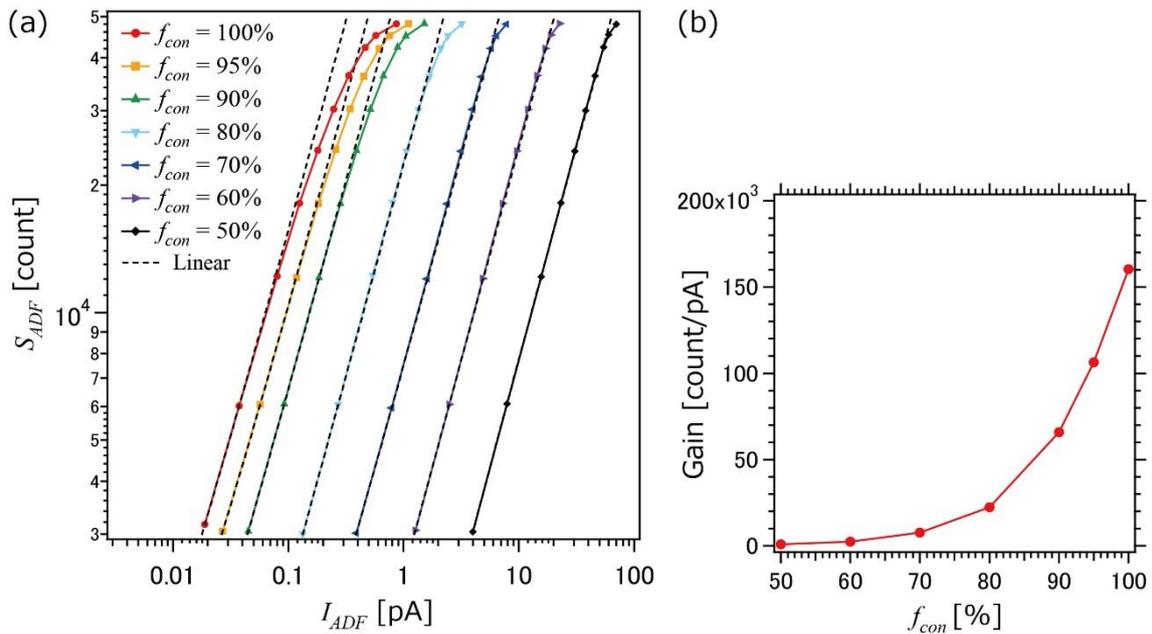


図 3-4. (a) 各  $f_{con}$  における応答特性 (b) 線形応答領域で算出した各  $f_{con}$  での増幅率

この非線形応答の原因としては、PMT における空間電荷効果が挙げられる[6]。空間電荷効果は、増幅率が大きくなり高密度な大電流がダイノードに流れるときに生じる。電極部にたまった電荷により二次電子の発生や移動が抑制されてしまうことで、非線形性を示すと考えられる。散乱断面積の小さい軽元素材料や二次元材料の定量計測を行う際には、高感度条件での計測が不可欠である。この顕著な非線形応答により、従来の定量計測手法をそれらの材料に適用することは困難である。続く 3-2-3 項では、ここで評価した応答特性に基づきカーブフィッティングを行い、非線形応答を考慮した換算関数の導出を試みた。図 3-4(b)は線形応答領域の  $S_{ADF} = 6000$  count で算出した各  $f_{con}$  における増幅率 [count/pA]を表わしている。増幅率は  $f_{con}$  に対して冪関数的に増加する。これが 3-2 節で述べた信号検出系の 1 つ目の非線形性である。

### 3-2-3. カーブフィッティングによる換算関数の導出

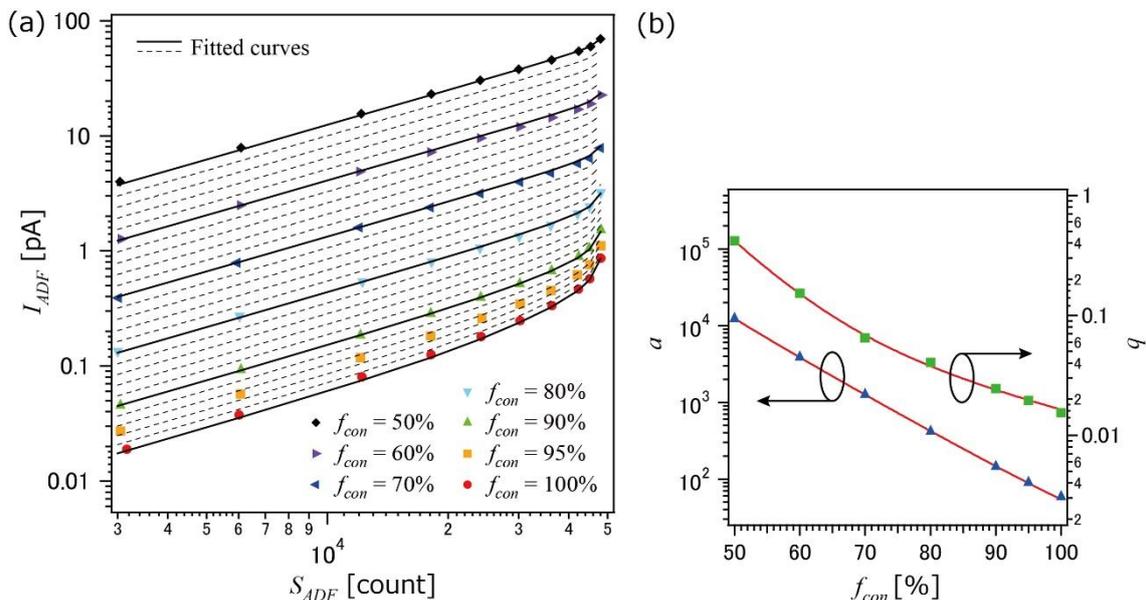


図 3-5. (a) 各  $f_{con}$  における換算関数のカーブフィッティング結果

(b) 各  $f_{con}$  における係数  $a, b$  のカーブフィッティング結果

応答特性の逆関数である換算関数を求めるために行ったカーブフィッティングの結果を図 3-5(a)に示す。逆関数を求めるために軸を入れ替えており、横軸と縦軸はそれぞれ  $S_{ADF}$  と  $I_{ADF}$  を表わす。各点は図 3-4(a)に示した計測点であり、実線は式(3.2)を使用したカーブフィッティングの結果である。

$$\begin{aligned}
 I_{ADF} &= F_{ADF}(S_{ADF}; f_{con}) \\
 &= aS_{ADF} \times 10^{-7} + \frac{bS_{ADF}}{50000 - S_{ADF}} + 1.8S_{ADF}^3 \times 10^{-15} \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

式中の  $F_{ADF}$  は換算関数を表わす。係数  $a$  と  $b$  はフィッティングパラメーターであり、 $f_{con}$  の関数である。信号検出系の応答特性を表現する理論式が存在しないため、式(3.2)は試行錯誤して導出した経験式である。第 1 項は基本的な線形応答を記述する項であり、第 2 項と第 3 項は高  $S_{ADF}$  領域で顕著になる非線形応答を記述する項である。このフィッティング式を使用することで、各  $f_{con}$  での応答特性を再現することに成功した。非線形応答の原因は 3-2-2 項で述べた空間電荷効果と考えている[6]。シンチレータと PMT を組み合わせた検出器であれば同様の非線形応答を示すことが予想され、式(3.2)の換算関数で応答特性を記述できると考えている。また、加速電圧によりシンチレータの感度は異なり、加速電圧を 300 kV にした場合には 80 kV の場合と比較して感度が約 3 倍高くなることを確認している。したがって、加速電圧を変えた場合は ADF 検出器の検

出効率が変化するが、各加速電圧で検出効率は一定とみなすことができるので式(3.2)の係数を変えることで応答特性を記述できる。

図 3-5(b)は係数 $a$ と $b$ のカーブフィッティング結果である。式(3.3)に示す二重指数関数を使用することで、 $a$ と $b$ どちらも $f_{con}$ の関数としてフィッティングすることに成功した。

$$a, b(f_{con}) = c_1 + c_2 \exp\left(-\frac{f_{con} - 50}{c_3}\right) + c_4 \exp\left(-\frac{f_{con} - 50}{c_5}\right) \quad (3.3)$$

ここで $c_n$ は定数を表わし、フィッティングにより $a$ と $b$ でそれぞれ5つの定数が定まった。本研究で応答特性を評価したのは7つの $f_{con}$ のみであるが、係数 $a$ 、 $b$ を $f_{con}$ の関数としてフィッティングしたことにより、 $f_{con}=50\cdot 100\%$ の範囲であれば任意の $f_{con}$ で $S_{ADF}$ から $I_{ADF}$ の計測が可能となった。図 3-5(a)に示す破線は、 $f_{con} 2\%$ 間隔で換算関数を表示した結果である。

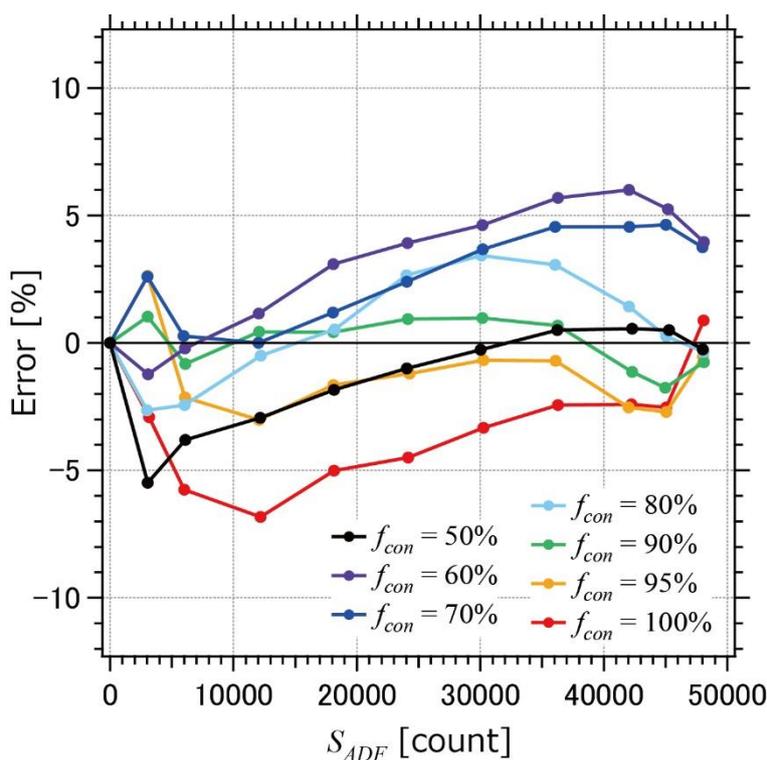


図 3-6. フィッティング式を使用することで生じる  $I_{ADF}$  の計測誤差

図 3-6 はフィッティング式を使用することで生じる  $I_{ADF}$  の計測誤差を表わす。ここでの計測誤差は、応答特性評価時の  $I_{ADF}$  と換算関数を用いて  $S_{ADF}$  から計測した  $I_{ADF}$  の

ずれを、応答特性評価時の  $I_{ADF}$  に対する割合として表わしている。誤差の最も大きい条件である  $f_{con} = 100\%$ ,  $S_{ADF} = 12000$  count では 7%程度の誤差が生じるが、これは  $I_{ADF}$  では 5 fA 程度のわずかな誤差である。実験時に最も多用する条件である  $f_{con} = 70-95\%$  では、誤差が 5%以下に収まっている。この結果から、信号検出系が非線形応答を示す条件下においても  $I_{ADF}$  の正確な計測が可能になったと考えている。

### 3-3. 定量計測システムの構築

応答特性評価とカーブフィッティングにより換算関数が得られたことで、 $S_{ADF}$  から  $I_{ADF}$  の計測が可能となった。計測した  $I_{ADF}$  を別途計測した  $I_0$  で規格化することで、目的とする  $Q_{ADF}$  が得られる。本研究では DigitalMicrograph の Script を用いて、ADF 像のすべてのピクセル値  $S_{ADF}$  を  $Q_{ADF}$  へ変換するソフトウェアを作成し、定量計測システムを構築した。作成したソフトウェアは付録として添付した。

実際の定量化手順としては、まず ADF 像取得前に  $I_0$  を計測する。第 2 章の表 2-1 に示すように、本研究で使用した Schottky 型電子銃は電流変動が 1%/h 以下と安定しているため[11]、一度計測すれば条件を変えない限り一定と考えて良い。次に、 $S_{ADF}$  が適切な範囲に収まるように  $f_{con}$  を調整し、ADF 像を取得する。その後、ソフトウェアに  $f_{con}$  と  $I_0$  を入力して変換を行う。この変換過程では、まず入力した  $f_{con}$  と式(3.3)を用いて式(3.2)の係数  $a$  と  $b$  が計算される。次に、図 3-3 で述べたオフセット強度を除去した後、式(3.2)に基づいて ADF 像のすべてのピクセル値  $S_{ADF}$  が  $I_{ADF}$  へ変換される。そして最後に、入力した  $I_0$  で規格化することで  $I_{ADF}$  が  $Q_{ADF}$  へ変換される。定量化にかかる時間は ADF 像のピクセル数に依存するが、最大ピクセル数である  $2048 \times 2048$  pixels でも 1 秒以下で変換が可能である。したがって、取得した ADF 像をその場で瞬時に定量 ADF 像へ変換できる。

### 3-4. 開発した定量計測システムの検証

次に、実際の試料を用いて幅広い条件において正確に  $Q_{ADF}$  が計測できるか検証した結果を示す。試料には市販のグラフェン(ALLIANCE Biosystems, Inc., TEM2000GL)を使用した。実験条件は、加速電圧 80 kV、収束角 24.5 mrad、プローブ照射時間 0.0194

ms/pixel、画像サイズ  $256 \times 256$  pixels に設定した。これらの条件は一定とし、 $f_{con}$  と  $I_0$  のみを変化させて試料の同一箇所を ADF 像を取得した。 $f_{con}$  は 50-100%、 $I_0$  は 10-480 pA の間で調整した。

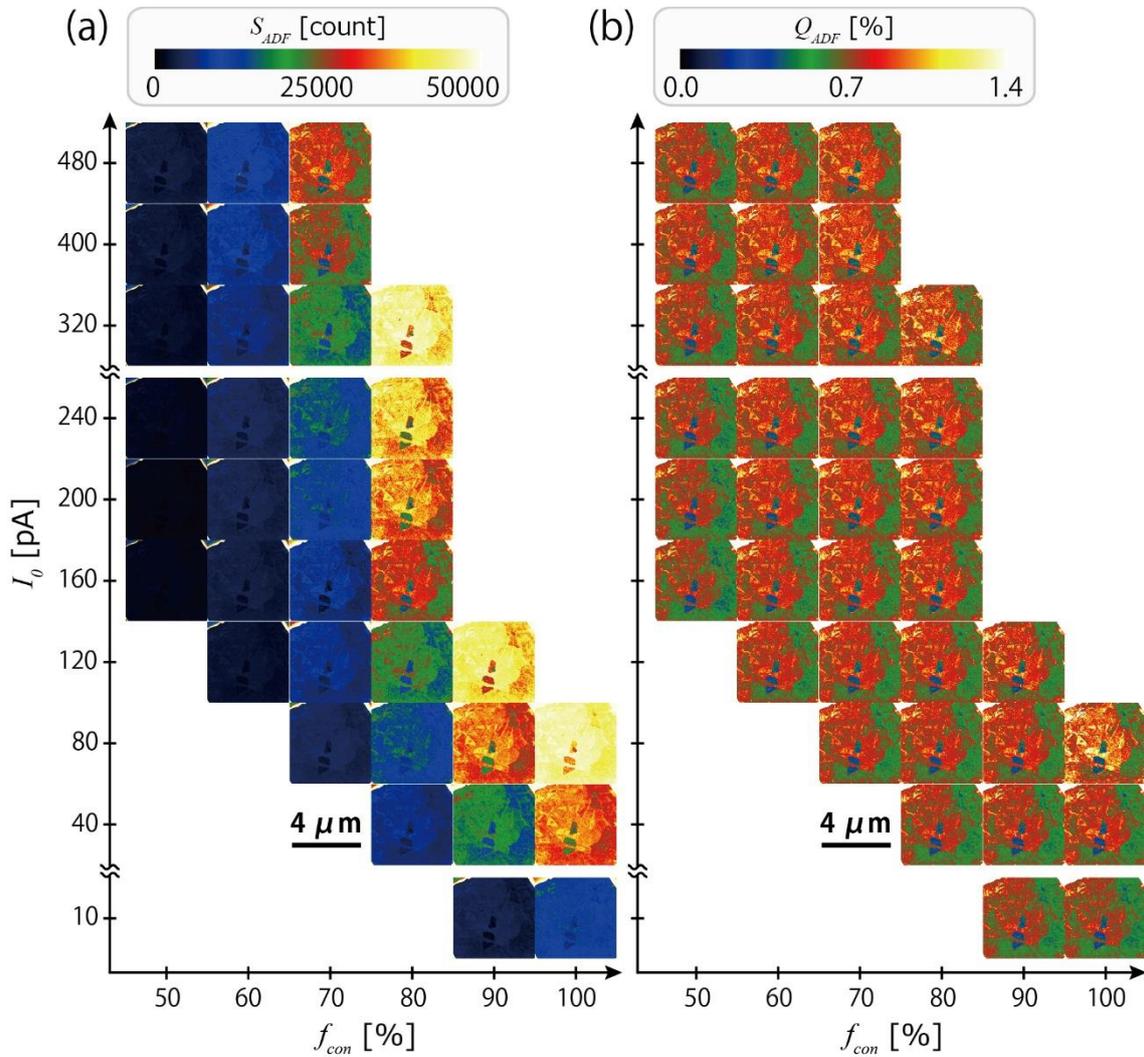


図 3-7. 定量化前後の ADF 像の比較 (a) 定量化前 (b) 定量化後

図 3-7 に定量化前後の ADF 像の比較を示す。図 3-7(a)は定量化前の ADF 像であり、一切の画像処理をしていない取得したままの ADF 像である。 $S_{ADF}$ のスケールはすべて 0-50000 count に揃えて表示した。図 3-7(b)は開発した定量計測システムにより図 3-7(a) に示す ADF 像を定量化した結果である。 $Q_{ADF}$ のスケールはすべて 0.0-1.4% に揃えて表示した。定量化前の像は  $f_{con}$  と  $I_0$  に依存して全く異なる像コントラストを示しているのに対して、定量化後の像は異なる条件であってもほぼ同一の像コントラストを示して

いる。この結果から、非線形応答を示す条件も含めたすべての条件で正しく  $Q_{ADF}$  が計測できていることを確認した。

$f_{con} = 100\%$ 、 $I_0 = 80 \text{ pA}$  の条件では、定量 ADF 像がわずかに明るい像コントラストを示している。これは定量化前の ADF 像強度が飽和してしまっているためである。このようなアーティファクトを避けるためには、 $S_{ADF}$  が適切な範囲に収まるように  $f_{con}$  と  $I_0$  を調整する必要がある。

### 3-5. 定量計測に影響を与える因子

ここでは、ADF 検出器の感度不均一性と蛍光板の影響について述べる。図 3-8(a)に ADF 検出器の相対感度を表わす検出器スキャン像を示す。相対感度は応答特性評価時に ADF 像強度の計測に用いた領域を基準として表示した。本研究で使用した ADF 検出器(E.A. Fischione Instruments, Inc., Model 3000)は単電子検出が可能な感度を持つことが報告されており[12]、微弱な ADF 像強度の場合にも、基本的には電子の数え落としは無視しうる。ただし、インナーエッジ近傍の特定方向に感度の低下した領域があることが知られており、この感度低下領域はこの ADF 検出器に共通して見られる特徴である[2,12-15]。インナーエッジ近傍での感度低下が大きいため、環状明視野(ABF: Annular Bright-field)法のようにカメラ長を長くして検出角度範囲を小さくした場合に影響が大きく、10%程度の像コントラスト低下が報告されている[14]。この感度低下の原因を表わす模式図が図 3-8(b)である。シンチレーターで発生した光子はライトガイドを通して PMT で増幅されるが、ライトガイドと逆側で発生した光子の一部は、中心のホール部分に存在する金属パイプによって遮られてしまう。これが感度低下の原因である。この感度低下を回避することは困難なため、より高精度な計測のためには均一な感度を持つ検出器の開発あるいは感度不均一性の補正が必要である。図 3-8(c)に検出器の半径方向に平均化した相対感度を示す。感度不均一性の影響は、半径方向に平均化した相対感度をシミュレーションに取り入れることで考慮できる[13]。本研究では、全検出範囲で均一な感度を持つ理想的な ADF 検出器を仮定してシミュレーションを行っており、感度不均一性は考慮していない。

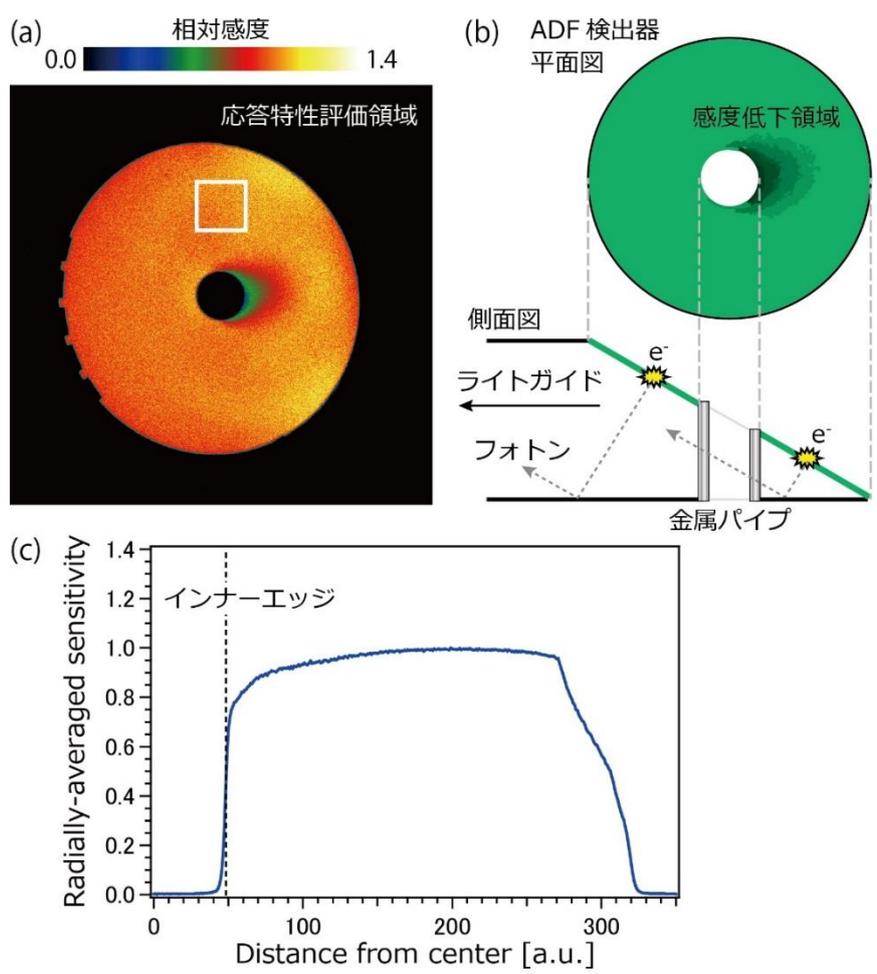


図 3-8. (a) ADF 検出器の相対感度を表わす検出器スキャン像 (b) 感度低下の原因を表わす模式図 (c) 半径方向に平均化した相対感度

その他に定量計測に影響する因子としては、蛍光板からの迷光によるバックグラウンドが挙げられる。蛍光板は ADF 検出器よりも下方に位置しており、ADF 像の取得には直接関係しない。しかし、蛍光板を上げて光軸から外した状態と蛍光板を使用する際の下ろした状態では、 $S_{ADF}$  のオフセット強度が変化することが明らかとなった。図 3-9 は蛍光板を下ろした状態で取得を開始し、途中で蛍光板を上げた ADF 像である。蛍光板の上げ下げにより、像コントラストに明らかな変化が見られた。 $f_{con} = 90\%$ 、 $I_0 = 90 \text{ pA}$  の条件で変化量を計測すると、 $Q_{ADF} = 0.016\%$  程度の変化が見られた。これはおそらく迷光の影響と考えられる。ADF 検出器のホールを通過した電子が蛍光板に当たり、そこで発生した光がライトガイド内に入ってくることでオフセット強度が上昇すると考えている。通常は蛍光板を上げた状態で ADF 像を取得するため、この影響を考慮する必要はない。

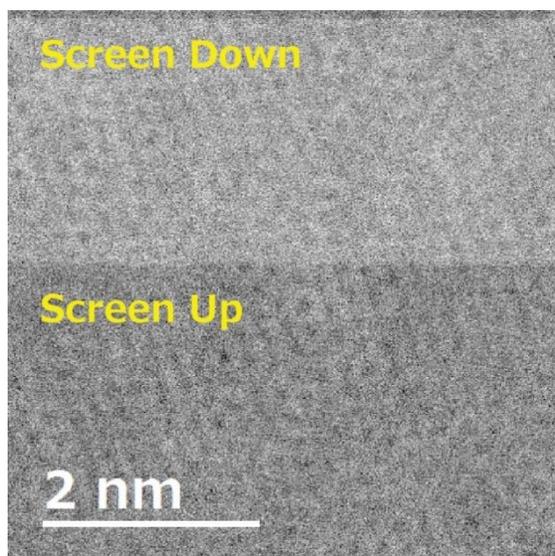


図 3-9. 蛍光板の上げ下げによるオフセット強度の変化

### 3-6. まとめ

本章では、あらゆる材料に適用可能で、かつ ADF 検出電流の正確な計測が可能な定量計測システムの開発を目標とし、信号検出系の応答特性評価と換算関数の導出を行った[16]。

信号検出系の応答特性評価では、高感度検出が可能な高コントラスト設定ほど顕著な非線形性を示す結果が得られ、非線形応答を示す詳細な条件をはじめて明らかにした。そして、カーブフィッティングにより換算関数の導出したことで非線形応答を示す高感度条件においても ADF 像強度から ADF 検出電流の正確な計測がはじめて可能になった。さらに、換算関数に基づくソフトウェアを作成し、ADF 像の強度を任意スケールから絶対スケールに瞬時に変換する定量計測システムを構築した。また、実際の試料を用いて定量計測システムの検証を行った結果、コントラスト設定とプローブ電流に依存しないコントラストが得られ、幅広い条件で定量計測が可能であることを確認した。

この定量計測システムは高感度条件にも適用できるため、従来の定量計測手法では困難な軽元素材料や二次元材料の定量計測が可能である。また、主要な条件において 1 pA 以下の微弱な ADF 検出電流を誤差 5%以下で計測可能である。したがって、ADF 像に含まれるショットノイズを正確に見積もることができる。続く第 4 章では、開発した定

量計測システムをグラフェンに適用する。試料と観察条件を厳密に揃えた条件で実験結果とシミュレーション結果を比較し、シミュレーションの定量精度評価を行う。

## 参考文献

- [1] R. Ishikawa, A. R. Lupini, S. D. Findlay and S. J. Pennycook, Quantitative annular dark field electron microscopy using single electron signals, *Microscopy and Microanalysis*, **20** (2014) 99-110.
- [2] J. M. LeBeau and S. Stemmer, Experimental quantification of annular dark-field images in scanning transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy*, **108** (2008) 1653-1658.
- [3] B. W. Smith and D. E. Luzzi, Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes, *Journal of Applied Physics*, **90** (2001) 3509.
- [4] R. F. Egerton, R. McLeod, F. Wang and M. Malac, Basic questions related to electron-induced sputtering in the TEM, *Ultramicroscopy*, **110** (2010) 991-997.
- [5] J. C. Meyer, F. Eder, S. Kurasch, V. Skakalova, J. Kotakoski, H. J. Park, S. Roth, A. Chuvilin, S. Eyhusen, G. Benner, A. V. Krasheninnikov and U. Kaiser, Accurate Measurement of Electron Beam Induced Displacement Cross Sections for Single-Layer Graphene, *Physical Review Letters*, **108** (2012) 196102.
- [6] 浜松ホトニクス株式会社. 光電子増倍管 その基礎と応用 第3a版. (2007).
- [7] E.A. Fischione Instruments, Inc. Model 3000 Annular Dark Field (ADF) Detector, <http://www.fischione.com/products/imaging/model-3000-annular-dark-field-adf-detector>.
- [8] Gatan Inc. DigiScan II System, <http://www.gatan.com/products/sem-imaging-spectroscopy/digiscan-ii-system>.
- [9] Gatan Inc. Gatan Microscopy Suite Software, <http://www.gatan.com/products/tem-analysis/gatan-microscopy-suite-software>.
- [10] WaveMetrics. IGOR Pro, <https://www.wavemetrics.com/products/igorpro/igorpro.htm>.
- [11] 日本顕微鏡学会. 第24回電子顕微鏡大学 講義テキスト. (2014).
- [12] X. Sang and J. M. LeBeau, Characterizing the response of a scintillator-based detector to single electrons, *Ultramicroscopy*, **161** (2015) 3-9.
- [13] A. Rosenauer, K. Gries, K. Muller, A. Pretorius, M. Schowalter, A. Avramescu, K. Engl and S. Lutgen, Measurement of specimen thickness and composition in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  using high-angle annular dark field images, *Ultramicroscopy*, **109** (2009) 1171-1182.
- [14] S. D. Findlay and J. M. LeBeau, Detector non-uniformity in scanning transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy*, **124** (2013) 52-60.
- [15] K. E. MacArthur, L. B. Jones and P. D. Nellist, How flat is your detector? Non-uniform

- annular detector sensitivity in STEM quantification, *Journal of Physics: Conference Series*, **522** (2014) 012018.
- [16] S. Yamashita, S. Koshiya, K. Ishizuka and K. Kimoto, Quantitative annular dark-field imaging of single-layer graphene, *Microscopy*, **64** (2015) 143-150.

## 第4章 グラフェンを用いたシミュレーションの定量精度評価

### 4-1. はじめに

本研究が目指す環状暗視野(ADF: Annular Dark-Field)像による結晶構造解析は、シミュレーションとの比較により構造を決定するため、シミュレーションが実験結果を定量的に再現することが前提となる。しかし、実験結果に基づいてシミュレーションの定量精度自体を精密に調査した例はなく、原子分解能像のプロファイル形状全体を定量的に比較した報告もない。シミュレーションの定量精度が評価されていないのは、次に述べるような技術的課題が実験とシミュレーション双方に存在するためである。

まず、実験上の問題点としては、(a) 信号検出系の非線形応答、(b) 試料作製に伴う非晶質層の形成や試料厚みの計測誤差による試料構造の不完全性・不確定性、(c) ADF 検出器の検出角度範囲の精密計測、(d) プローブの低速走査によって生じる ADF 像の歪み、が挙げられる。シミュレーション上の問題点としては、(e) ショットノイズの考慮、(f) 残収差やデフォーカス幅、実効光源分布の考慮、が挙げられる。

本章では上述した技術的課題を解決することで、試料と観察条件を厳密に揃えた実験とシミュレーションとの定量比較を実現し、シミュレーションの定量精度を評価する。(a)は前章で開発した定量計測システムを用いることで解決する。(b)は炭素 1 原子の厚みを持つグラフェンを使用することで回避する。(c)はインナー角とアウター角をそれぞれ別の方法で精密に計測する。(d)は多重計測とドリフト補正を駆使することで、信号ノイズ比(SN 比: Signal-to-Noise Ratio)を確保しつつ歪みのない ADF 像を取得する。(e)は検出器に到達した電流を正確に計測可能な定量計測システムの利点を活かし、実験像に含まれる理論的なショットノイズを計算し、その効果をシミュレーションに取り入れる。(f)に関しては、残収差とデフォーカス幅は個別に計測し、実効光源分布は実験像とシミュレーション像との残差計測により最適な分布関数とその FWHM を計測し、シミュレーションで考慮する。

本章の前半では、グラフェンの低倍率 ADF 像を用いて定量コントラスト  $Q_{ADF}$  の平均値を比較する。後半では、単層グラフェン原子分解能 ADF 像を用いてプロファイル形状全体を比較することで、シミュレーションの定量精度を評価する。

## 4-2. 低倍率 ADF 像を用いた平均値の定量比較

### 4-2-1. 実験方法

まず、低倍率 ADF 像の取得について述べる。試料には、化学気相成長(CVD: Chemical Vapor Deposition)法で成膜したグラフェンを支持膜のない Cu メッシュ上に 1-6 層のグラフェンをトランスファーした市販試料 (ALLIANCE Biosystems 社, TEM2000GL)を使用した[1]。実験条件は、収束角 24.5 mrad、プローブ電流 86.33 pA、コントラスト設定 80%、カメラ長 145 mm に設定し、単層領域を含む箇所を 512×512 pixels の ADF 像を取得した。SN 比を向上させるため、プローブ照射時間は 0.0388 ms/pixel と通常観察時の数倍程度の値に設定した。

### 4-2-2. 取得した低倍率 ADF 像

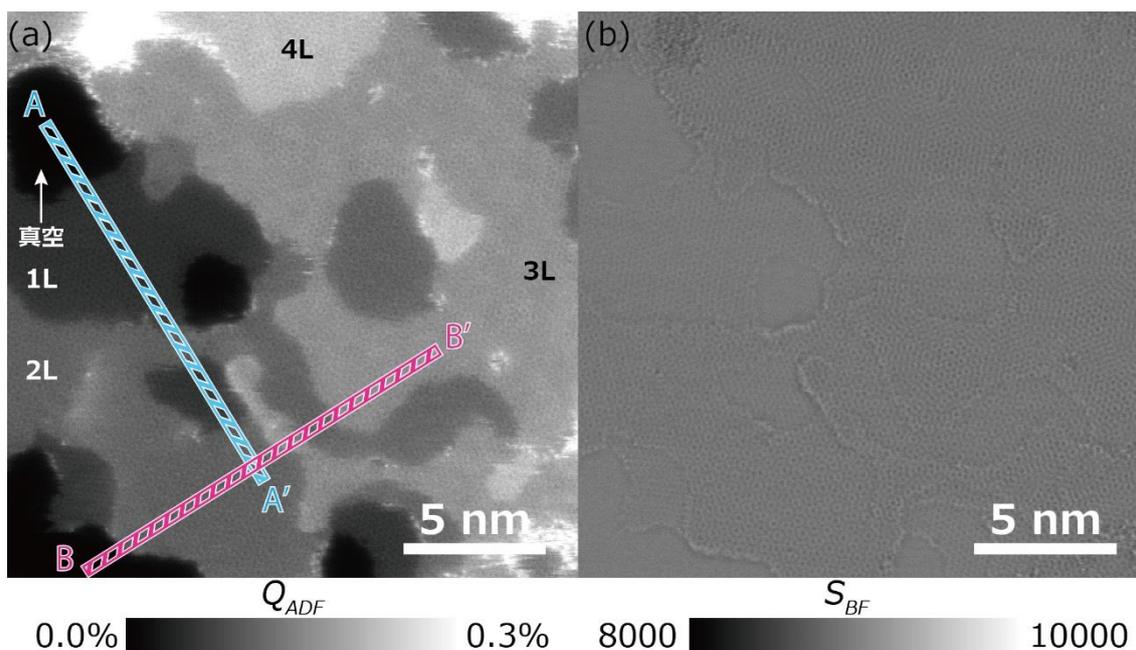


図 4-10. グラフェン試料の (a) 定量 ADF 像 (b) 同時取得した BF 像  
 $S_{BF}$ は任意強度である BF 像強度 [count/pixel]を表わす

図 4-10 に取得したグラフェンの定量 ADF 像と、同時取得した明視野(BF: Bright-field)像を示す。グラフェンの ADF 散乱強度は非常に弱いため、 $Q_{ADF}$ のスケールを 0.0-0.3%に設定して表示している。ADF 像にはグラフェンの層数を表記しており、真空領域とグラフェン 1-4 層の領域で明瞭なコントラストの違いが確認できる。BF 像は、コ

ントラストが非常に弱く、単層領域ではほぼコントラストがついていない。これは、単層グラフェンは弱位相物体と見なすことができ、ADF 像観察の最適デフォーカス位置  $C_1 = 0 \text{ nm}$  では、BF 像の位相コントラストが最小になるためである。

次に、ADF 像中の A-A', B-B' に沿って取得した  $Q_{ADF}$  のラインプロファイルを図 4-11 に示す。どちらのラインプロファイルも、 $Q_{ADF}$  のオフセット値がゼロであることを確認できるように真空領域を含むように取得した。 $Q_{ADF}$  の平均値は 1 ユニットセル以上含む領域で計測し、単層、2 層、3 層領域での平均値はそれぞれ 0.0539%、0.110%、0.164%であった。ラインプロファイルには示していないが 4 層領域での平均値は 0.221%であった。本研究で開発した定量計測システムは検出器に到達した電流を計測できるため、式(4.1)を用いて各ピクセルでの検出電子数  $E_{ADF}$  を算出することができる。

$$E_{ADF} = \frac{I_0 t_p}{e} \cdot Q_{ADF} = E_0 \cdot Q_{ADF} \quad (4.1)$$

ここで、 $I_0$  はプローブ電流、 $t_p$  はプローブ照射時間、 $e$  は電気素量(=  $1.602 \times 10^{-19} \text{ C/e}$ )、 $Q_{ADF}$  は定量コントラスト、 $E_0$  は 1 ピクセルあたりの照射電子数を表わす。本実験では  $I_0 = 86.3 \text{ pA}$ 、 $t_p = 0.0388 \text{ ms/pixel}$  と設定しているため、 $E_0 = 20.9 \times 10^3 \text{ e/pixel}$  である。単層領域における  $Q_{ADF}$  平均値 0.0539% から、単層領域における 1 ピクセルあたりの平均検出電子数  $E_{ADF}$  はわずか  $11 \text{ e/pixel}$  と求まる。このように電子数を計測できる利点は、ショットノイズを定量的に評価できる点である。ショットノイズの評価については、4-3-7 項で述べる。

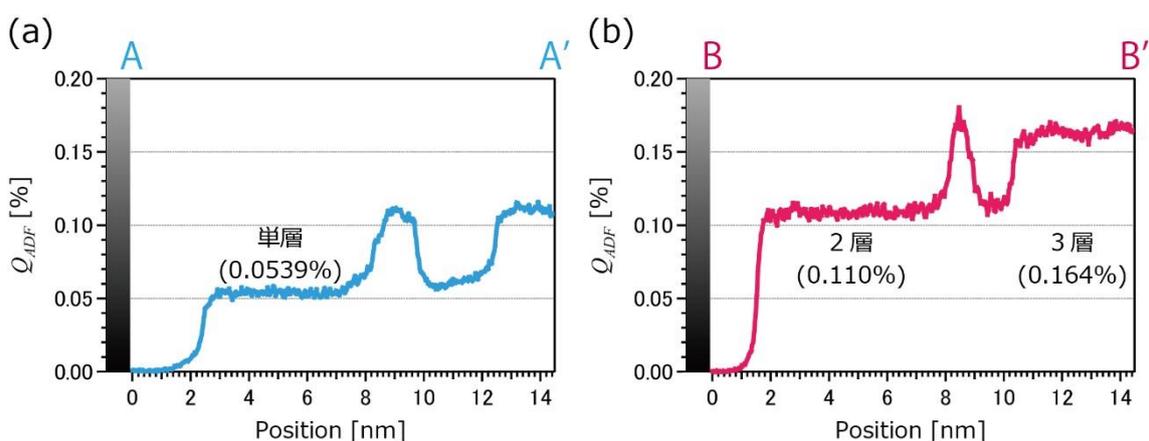


図 4-11. 図 4-1 に示した ADF 像の  $Q_{ADF}$  プロファイル  
ラインプロファイルは (a) A-A', (b) B-B' に沿って取得した

### 4-2-3. 検出角度範囲の精密計測

次に、シミュレーションとの比較の際に必要な ADF 検出器の検出角度範囲を精密に計測した結果について述べる。2-3-4 で示した散乱強度の散乱角依存性からわかるように、散乱電子は低角側の強度が比較的強いいため、インナー角を精密に計測することが重要となる。

ADF 検出器のインナー角は、回折図形に現れる検出器のホールの影を観察することで大まかに計測が可能である。しかし、3-5 で示したようにシンチレーター活性領域の内側には金属パイプが存在するため、ホールの影から計測した場合はインナー角を過少評価してしまうことになる[2]。そこで本研究では、応答特性評価時と同様に TEM モードに切り替え、ADF 検出器上でプローブを走査することでインナー角を精密計測した。取得した検出器スキャン像を図 4-12 に示す。この検出器スキャン像からカメラ長 145 mm のときのインナー角は 48.4 mrad と計測できた。

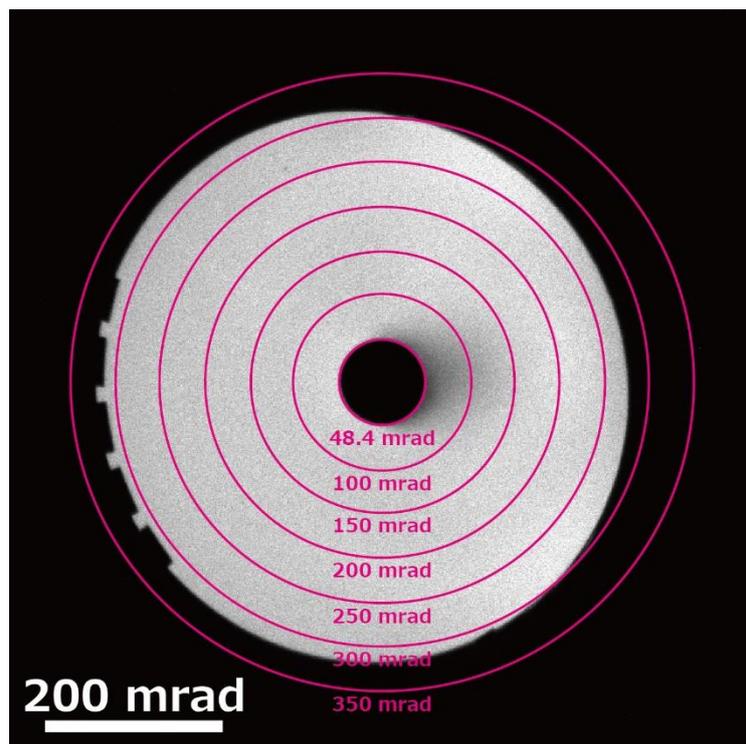


図 4-12. カメラ長 145 mm のときの検出器スキャン像

ADF 検出器の物理的な直径サイズはインナー角の 6 倍程度あるため、散乱された電子をすべて検出するのに十分なサイズと考えられる。しかし、200 mrad 以上の超高角

に散乱された電子は結像系のレンズ収差によって強く歪むため、試料と ADF 検出器の間に位置する絞り等でブロックされ、検出器に到達しない可能性が考えられる。特に本研究で使用した電子顕微鏡は、結像系の球面収差補正装置を搭載しているため、歪み方がより複雑となる。図 4-13(a)はカメラ長を 29.5 mm と短くし、高角散乱電子を含むようにして取得した SrTiO<sub>3</sub> の回折図形である。回折図形の中心はビームストッパーで覆われている。イメージコレクターによるものと考えられる強い 6 回対称の歪みが確認でき、ここから最大検出角を計測することは困難である。

そこで本研究では、結像系対物レンズの対物絞りをを用いて、回折図形に現れる絞りの影を追跡することで最大検出角を計測した。対物絞りの機械的位置を変化させ、回折図形の強度が観測されなくなる位置を最大検出角として 360° 追跡した。追跡後にソフトウェア上に表示される機械的位置を散乱角に変換した。図 4-13(b)に示した点が最大検出角の計測結果であり、実線で描いた円は 200 mrad を表わす。最大検出角は完全な円ではないが、図 4-13(a)に示す回折図形ほど大きく歪んでいないことが明らかとなった。この弱い 6 回対称パターンは、イメージコレクターよりも下に位置する絞りによって高角散乱電子がカットされていることを示唆している。イメージ形成レンズの 5 次球面収差係数  $C_5$  を 10 mm、倍率を 100 と仮定すると、散乱角  $\alpha = 250$  mrad の高角散乱電子は、

$$C_5 \alpha^5 \times 100 = 0.98 \text{ mm} \quad (4.2)$$

となり、制限視野絞り面で光軸から約 1 mm ずれた位置を通過することに相当する。この値は制限視野固定絞りの半径とほぼ一致する。図 4-12 に示したように、ADF 検出器はカメラ長 145 mm で約 300 mrad に相当する十分な物理的サイズを持っているが、最大検出角の計測結果から検出器よりも上に位置する固定絞りで 200 mrad 以上の超高角散乱電子はカットされてしまうと考えられる。したがって、本研究における最大検出角は 200 mrad とした。この最大検出角は、カメラ長を小さくする場合には変化しない。

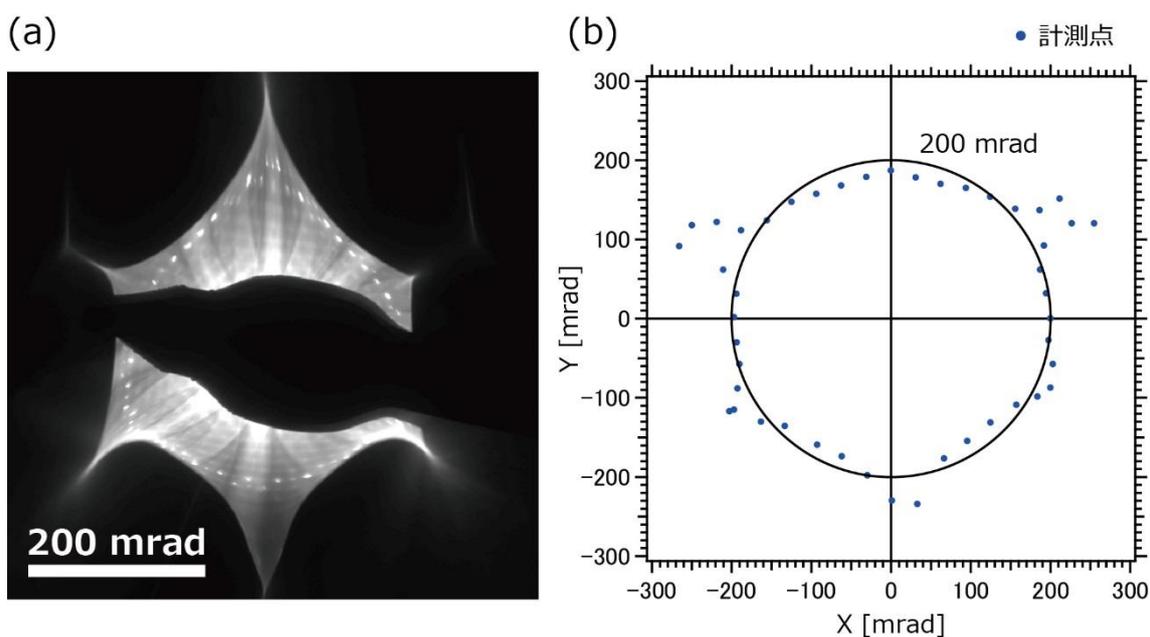


図 4-13. (a) 高角散乱電子を含むように取得した SrTiO<sub>3</sub> の回折図形  
 (b) 結像系対物レンズの対物絞りをを用いて計測した最大検出角

#### 4-2-4. シミュレーション像の計算

次に、検出角度範囲の計測結果を用いたシミュレーション像の計算とその結果について述べる。シミュレーションは、マルチスライス法に基づくソフトウェア(HREM Research Inc., xHREM)を使用した[3,4]。シミュレーション条件は実験条件に合わせて加速電圧 80 kV、収束角 24.5 mrad、検出角度範囲 48.4-200 mrad とした。原子散乱因子には Weickenmeier-Kohl 原子散乱因子を使用し[5]、熱散漫散乱(TDS: Thermal Diffuse Scattering)を考慮したシミュレーションを行った。温度因子 B は 0.1 Å<sup>2</sup> とした。この値は、文献で報告されているグラフェン面内方向の熱振動による振幅の平均二乗変位 15.9 pm<sup>2</sup> を使用して[6]、式(2.24)から計算した値 0.13 Å<sup>2</sup> の近似値である。ここでは  $Q_{ADF}$  の平均値に着目しているため、デフォーカス幅や実効光源分布、レンズ収差といった平均値に影響しない因子については考慮しない。

シミュレーションで得られた単層グラフェン ADF 像を図 4-14(a)に示す。 $Q_{ADF}$  平均値は 0.0527% であり、実験値である 0.0539% と良く一致することが確認できた。これまでに、試料と実験条件を揃えて  $Q_{ADF}$  平均値を定量的に比較した報告はなく、本研究によりはじめて一致することが確認できた。図 4-14(b)は  $Q_{ADF}$  平均値の温度因子 B 依存性を表わす。単層グラフェンの場合は、温度因子 B に依存して弾性散乱と熱散漫散

乱の割合が変化するが、その合計値である平均値は大きく変化しない。単層領域以外での  $Q_{ADF}$  平均値は積層構造に依存するため、2-4 層の多層領域における比較については第 5 章で述べる。

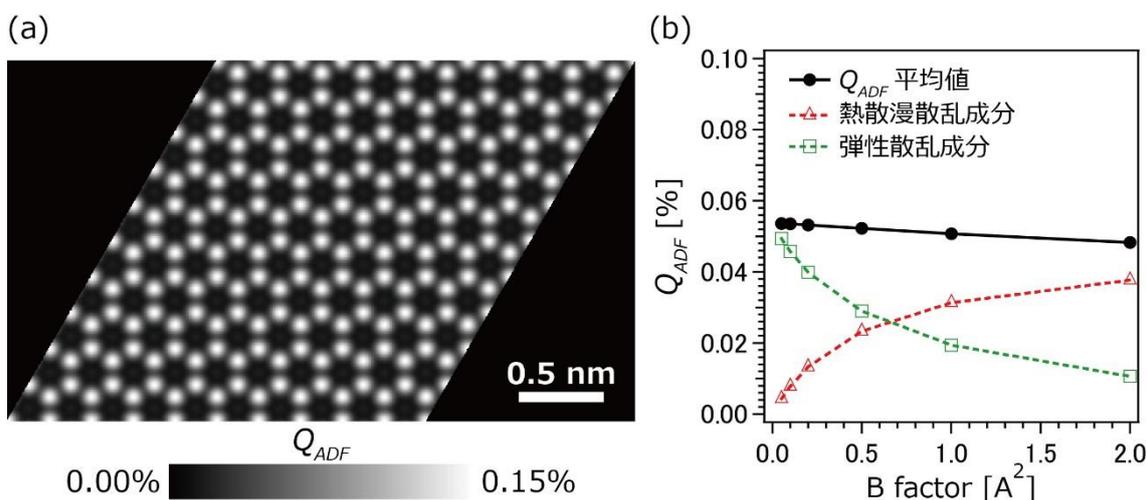


図 4-14. (a) 温度因子  $B = 0.1 \text{ \AA}^2$  としたときの単層グラフェンのシミュレーション像  
(b) 単層グラフェン  $Q_{ADF}$  平均値の温度因子  $B$  依存性

### 4-3. 原子分解能 ADF 像を用いたプロフィールの定量比較

4-2 節において実験とシミュレーションにおける  $Q_{ADF}$  平均値が良く一致することを確認できたが、ドーパントや原子空孔などを含む試料の構造解析を行う場合には、 $Q_{ADF}$  平均値だけでなく原子分解能像のプロファイルを実験とシミュレーションと比較する必要がある。球面収差を補正した電子顕微鏡では、原子分解能像のプロファイルが対物レンズの残収差、デフォーカス幅、実効光源分布に大きく影響される。特に、実効光源分布はコントラストの支配的な因子として考えられており、実効光源分布を考慮しないと実験結果を再現できないことが報告されている[7-9]。

本節では、単層グラフェンの原子分解能 ADF 像を取得し、シミュレーションと定量比較した。実効光源分布以外の実験条件はそれぞれ計測し、その効果をシミュレーションに取り入れた。実効光源分布には 3 つの分布関数を仮定し、それぞれをシミュレーション像に畳み込むことで実験を再現し得る実効光源分布を検討した。実験で得られた原子分解能像とシミュレーション像との残差を評価することで、従来研究では議論されて

いないプロファイル形状全体の詳細な比較を行った。さらに、実験像に含まれるショットノイズを定量的に評価することで、シミュレーションの定量精度を評価した。

#### 4-3-1. 実験方法

まず、原子分解能 ADF 像の取得について述べる。試料には CVD 法で成膜した単層グラフェンを使用した。実験条件は、収束角 29 mrad、コントラスト設定 90%、カメラ長 145 mm に設定した。プローブ電流は、低プローブ電流条件(26.1 pA)と高プローブ電流条件(98.9 pA)の 2 つの条件とし、異なる箇所でも ADF 像を取得した。

電子線照射によるノックオンダメージや実験像に含まれる歪み、ショットノイズの低減を目的として、多重計測とドリフト補正により ADF 像を取得した[10-12]。多重計測とドリフト補正には DigitalMicrograph の Script を作成して使用した。多重計測におけるプローブ照射時間は 0.02 ms/pixel とし、合計 300 枚の ADF 像を取得した。図 4-15 に示すのは、多重計測で取得した 300 枚のうちの 1 枚の ADF 像である。1 ピクセルあたりの検出電子数が 1 桁と非常に少ないため SN 比の悪い像であるが、このような画像をドリフト補正後に積算することで、歪みがなく SN 比の良い 1 枚の ADF 像を取得した。ドリフト量の計測には相互相関関数を用いた。

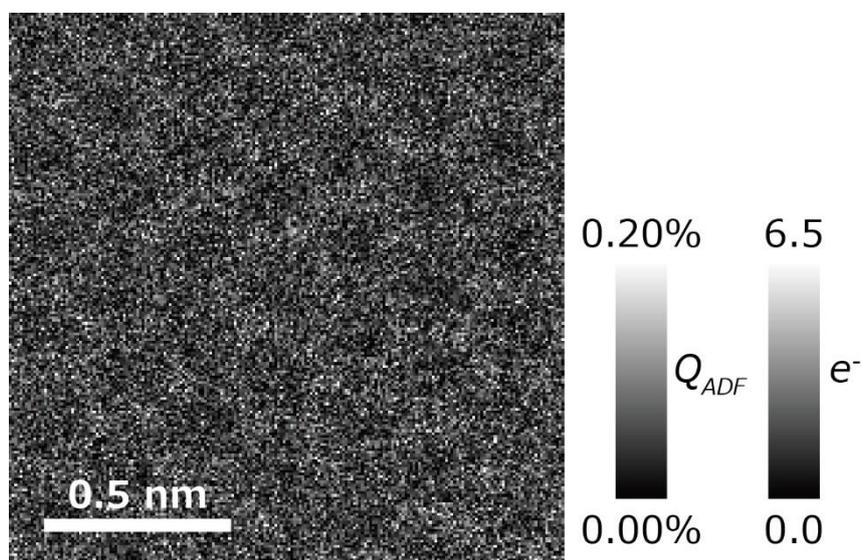


図 4-15. プローブ電流 26.1 pA, プローブ照射時間 0.02 ms/pixel としたときの ADF 像

右側に示すスケールはそれぞれ  $Q_{ADF}$  と検出電子数を表わす

### 4-3-2. 取得した原子分解能 ADF 像

多重計測とドリフト補正により取得した単層グラフェン原子分解能 ADF 像とその FFT パターンを図 4-16 に示す。下部に  $Q_{ADF}$  スケールを示した。2 枚の ADF 像は、低プローブ電流条件と高プローブ電流条件で取得したものである。図 4-16(a)では 300 枚、図 4-16(b)では 251 枚の ADF 像をドリフト補正後に積算した。高プローブ電流条件では、多重計測中にノックオンダメージが入ってしまったため、取得した 300 枚の ADF 像のうち後半の一部は使用していない。隣接する炭素原子間の距離は 0.14 nm であり、どちらの ADF 像も六員環を構成する 6 つの炭素原子が明瞭に観察できる。挿入図として示した FFT パターンでは、 $(0.1066 \text{ nm})^{-1}$  に相当する  $\{200\}$  スポットが明瞭に確認できる。

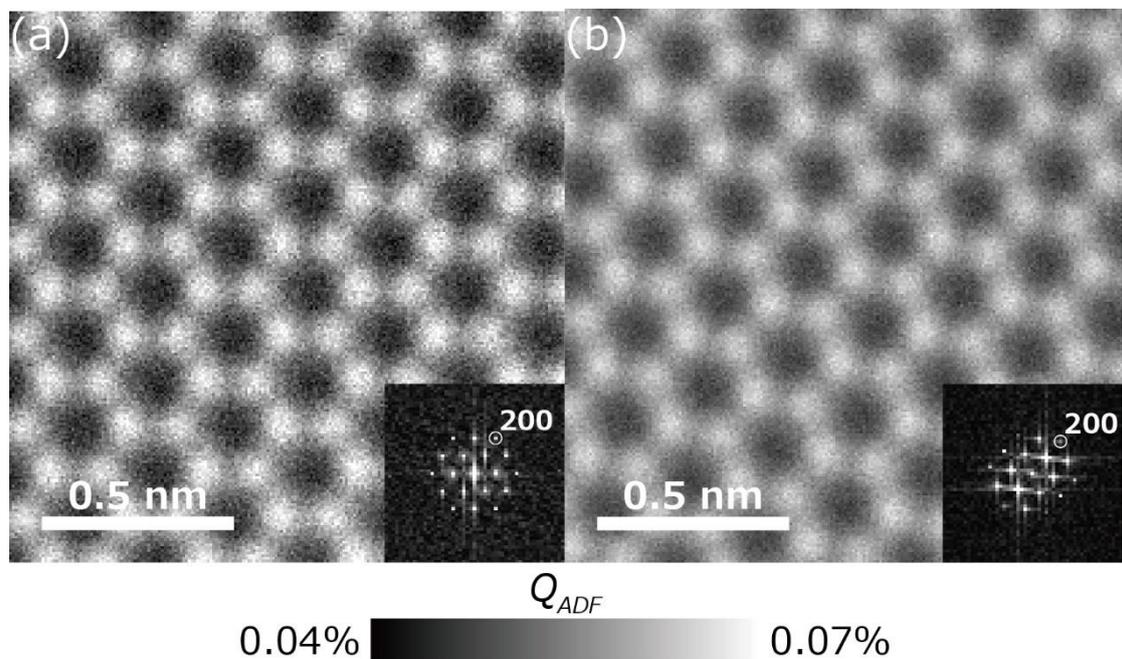


図 4-16. 取得した ADF 像 (a) 低プローブ電流条件 (b) 高プローブ電流条件  
挿入図は FFT パターンを表わす

プローブ電流とプローブ照射時間、積算枚数を用いて 1 ピクセルあたりの照射電子数を算出すると、高プローブ電流条件では図 4-16 低プローブ電流条件に対して 3.2 倍の電子を照射していることになる。2-4 節で述べたように、ショットノイズは電子数の平方根に比例するため、照射電子数の多い図 4-16(b)の方が SN 比の良い像である。一方で、高プローブ電流条件ではプローブ径が大きいいため、像の鮮明度は図 4-16(a)の方が

高い。

$$V = \frac{Max - Min}{Max + Min} \quad (4.3)$$

式(4.3)で定義される画像の鮮明度を表わすビジビリティを計算すると、図 4-16(a)の 0.34 に対して図 4-16(b)は 0.22 であった。 $Max$ と $Min$ はそれぞれ  $Q_{ADF}$ の最大値と最小値を表わす。

### 4-3-3. 残収差の計測

次に、原子分解能像のシミュレーションに必要な残収差、デフォーカス幅、実効光源分布について述べる。プローブコレクターで計測した 5 次までの残存幾何収差係数を表 4-1 に示す。1 次の幾何収差であるデフォーカス $C_1$ と 2 回非点収差 $A_1$ は、像取得直前に手動で補正を行ったためここには記載していない。4-3-5 項で述べるシミュレーションではこれらの値を使用し、デフォーカス $C_1$ と 2 回非点収差 $A_1$ はゼロとした。

デフォーカス幅は、入射電子エネルギー $E = 80 \text{ keV}$ 、入射電子エネルギー幅 $\Delta E$ の実測値  $0.9 \text{ eV}$ 、対物レンズ系色収差係数 $C_c$ のメーカー公表値  $1.8 \text{ mm}$  を用いて、式(2.7)から  $20 \text{ nm}$  と見積もった。

表 4-1. プローブコレクターで計測した残収差 (CEOS 表記[13])

| 収差              | 係数                  | 角度      |
|-----------------|---------------------|---------|
| 2 次軸上コマ収差 $B_2$ | 18.56 nm            | 178.1°  |
| 3 回非点収差 $A_2$   | 11.03 nm            | 85.2°   |
| 3 次球面収差 $C_3$   | 2.388 $\mu\text{m}$ |         |
| スター収差 $S_3$     | 286.7 nm            | -78.8°  |
| 4 回非点収差 $A_3$   | 91.15 nm            | -148.1° |
| 4 次軸上コマ収差 $B_4$ | 16.01 $\mu\text{m}$ | 26.5°   |
| 三葉収差 $D_4$      | 10.61 $\mu\text{m}$ | 14.2°   |
| 5 回非点収差 $A_4$   | 5.606 $\mu\text{m}$ | 81.5°   |
| 5 次球面収差 $C_5$   | -2.203 mm           |         |
| 6 回非点収差 $A_5$   | 1.611 mm            | 149.5°  |

### 4-3-4. 実効光源分布として仮定した関数

ここでは、本研究で実効光源分布として仮定した関数について述べる。従来研究においては、Gaussian が実効光源分布として一般的に仮定されており、Gaussian で畳み込

んだシミュレーション像と実験像が一致することが報告されている[14-20]。しかし一方で、回折図形における干涉縞の測定では、実効光源分布が Gaussian よりも長い裾を持つことが示唆されている[7,21,22]。そこで本研究では、Gaussian、Lorentzian (bivariate Cauchy)、Gaussian と Lorentzian の線形結合で表わされる G+L 関数の 3 つの関数を実効光源分布として仮定した。ここでの Lorentzian は二次元での積分が不可能な一次元 Lorentzian ではなく、二次元 Lorentzian である[22]。それぞれの分布関数は式(4.4)、式(4.5)、式(4.6)で定義される。

$$Gaussian(R) = \frac{4\ln 2}{\pi F^2} \exp \left[ -4\ln 2 \left( \frac{R}{F} \right)^2 \right] \quad (4.4)$$

$$Lorentzian(R) = \frac{F}{4\pi\sqrt{\sqrt[3]{4}-1}} \frac{1}{\left( R^2 + \frac{F^2}{4(\sqrt[3]{4}-1)} \right)^{\frac{3}{2}}} \quad (4.5)$$

$$G + L(R) = (1 - f_L)(Gaussian(R)) + f_L(Lorentzian(R)) \quad (4.6)$$

ここで、 $R$ と $F$ はそれぞれ原点からの距離と FWHM を表わす。G+L 関数における係数  $f_L$ は Gaussian と Lorentzian の割合を表し、0-1 の任意の値をとる。ここでは簡単のため  $f_L = 0.5$  とし、G+L 関数における Gaussian と Lorentzian の FWHM は同じ値とした。図 4-17 に実効光源分布として仮定した 3 つの分布関数の形状を示す。FWHM はすべて 100 pm とした。G+L 関数は裾の短い Gaussian と裾の長い Lorentzian の中間の形状をしている。各分布関数は積分値が 1 となるように規格化されているので、裾が長くなる分だけピーク値は減少する。この形状の違いは、分布関数をシミュレーション像に畳み込んだ後のビジビリティに影響する。G+L 関数における最適  $f_L$  値は 4-3-8 項で検討する。

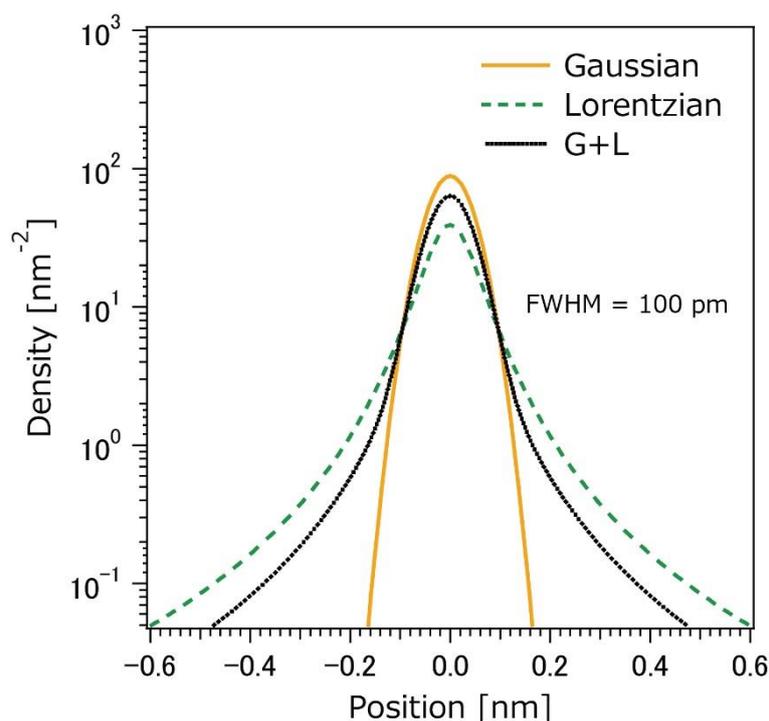


図 4-17. 実効光源分布として仮定した 3 つの分布関数の形状

#### 4-3-5. シミュレーション像の計算

次に、プロファイル比較のためのシミュレーション像の計算とその結果について述べる。シミュレーション条件は、実験条件に合わせて加速電圧 80 kV、収束角 29 mrad、検出角度範囲 48.4-200 mrad、温度因子  $B=0.1 \text{ \AA}^2$  に設定し、表 4-1 に示した 5 次まで幾何収差の効果を取り入れてシミュレーションを行った。4-3-3 項で見積もったデフォーカス幅 20 nm の効果は、異なるエネルギーの電子による ADF 像を非可干渉的に足し合わせることで取り入れることができる。ここでは、デフォーカス  $C_1 = 0 \text{ nm}$  を基準として 1 nm 間隔でデフォーカス像を計算し、式(2.8)に示したガウス分布の重みをつけて平均化することで、デフォーカス幅の効果を取り入れた。

#### 4-3-6. デフォーカス幅の影響

図 4-18. デフォーカス幅を考慮する前後のシミュレーション像を図 4-18 に示す。 $Q_{ADF}$  の最小値と最大値は、図 4-18(a)では 0.01%と 0.20%、図 4-18(b)では 0.03%と 0.11%である。デフォーカス幅の効果を取り入れることで、ビジビリティが図 4-18(a)の 0.88 から図 4-18(b)の 0.54 へ大幅に低下し、実験結果にやや近づ

いていることが確認できる。しかし図 4-18(b)は、依然として図 4-16 に示した実験像よりも大きなビジビリティを示している。これはシミュレーションが点光源を仮定して行われており、実効光源分布を考慮していないためである。そこで次に、4-3-4 項で述べた分布関数に相当するカーネルを作成し、それぞれを畳み込んだシミュレーション像を実験像と比較した。

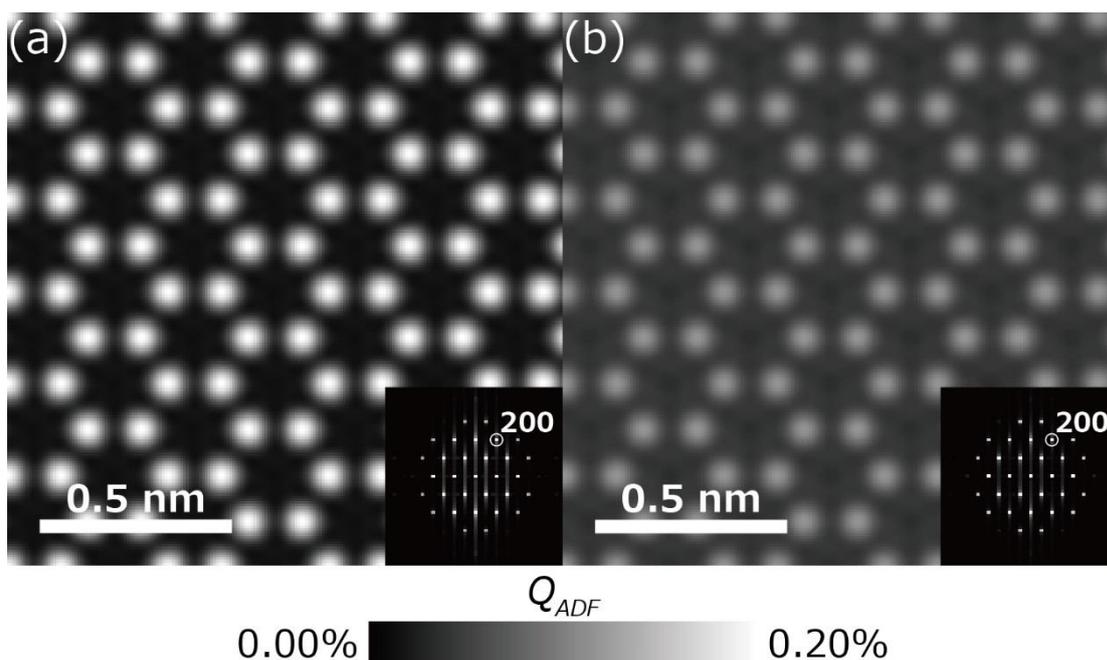


図 4-18. デフォーカス幅を考慮する前後のシミュレーション像  
 (a) デフォーカス幅 = 0 nm (b) デフォーカス幅 = 20 nm

#### 4-3-7. 残差評価による実効光源分布の推定

次に、実効光源分布の推定方法について述べる。実効光源分布の畳み込みでは、分布関数の FWHM がパラメーターとなる。そのため、実験像とコンボリューション像の残差の二乗平均平方根(RMS: Root Mean Square)を計測し、残差 RMS が最小となる FWHM を各分布関数の最適値とした。各分布関数の FWHM は、10-200 pm の範囲で 10 pm 間隔で変化させた。ここでは G+L 関数における  $f_L$  値を 0.5 に固定した。残差  $R$  と残差 RMS は、式(4.7)と式(4.8)で定義される。

$$R(x, y) = Q_{Exp}(x, y) - Q_{Sim}(x, y) \quad (4.7)$$

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum R^2}{N}} \quad (4.8)$$

ここで、 $R$ は残差像、 $Q_{Exp}$ は実験像、 $Q_{Sim}$ はコンボリューション像、 $(x,y)$ は計測領域における座標、 $N$ は計測領域の全ピクセル数を表わす。残差計測には実験像の一部を用いた。実験像に含まれる本来のショットノイズを保持するために、ピクセル間での平均化を伴うようなアフィン変換やスムージング処理は行っていない。4-2-4項で述べたように、 $Q_{ADF}$ 平均値は実験像とシミュレーション像で良い一致を示すが、ここでは2-3%のわずかな乖離が見られた。これは ADF 検出器の感度不均一やプローブ電流の計測誤差が原因として考えられる。そのため、コンボリューション像に一定値を乗ずることで平均値を揃えた後、残差を計測した。

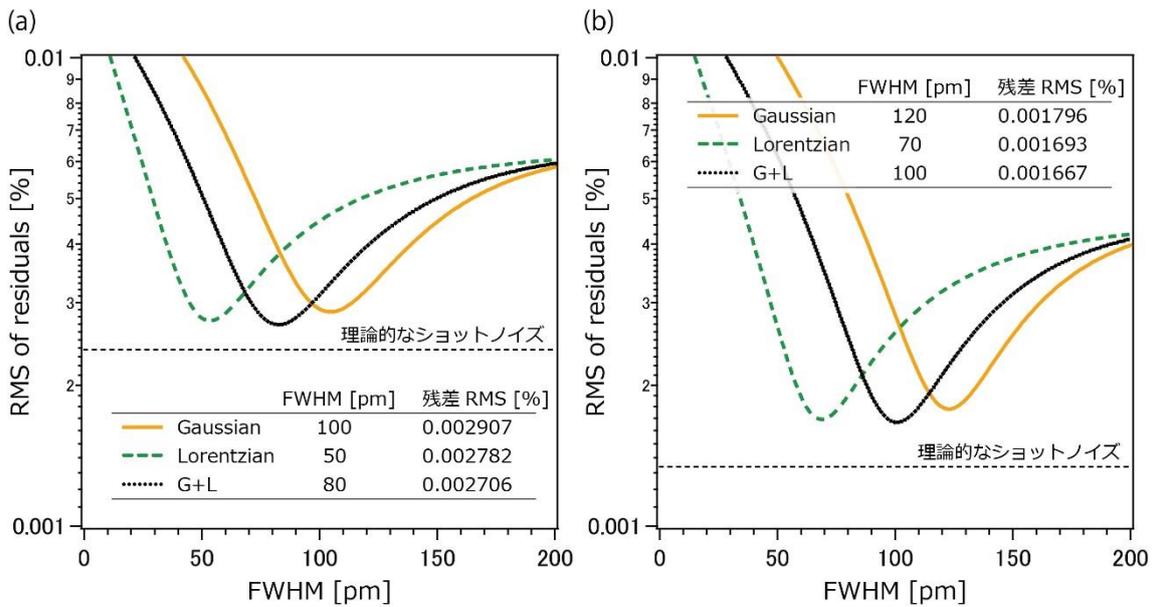


図 4-19. 各分布関数の FWHM と残差 RMS の関係

(a) 低プローブ電流条件 (b) 高プローブ電流条件

FWHM は 10 pm 間隔で変化させた、G+L 関数における  $f_L$  値は 0.5 に固定した

FWHM を変数とした残差 RMS を図 4-19 に示す。分布関数間の差が見やすいように、残差 RMS を表わす縦軸は log スケールで表示している。各分布関数の最適 FWHM と対応する残差 RMS を図中の表に示した。Gaussian の場合、最適 FWHM における残差 RMS が他の 2 つの関数よりも大きい値であった。この実験結果は、実効光源分布として最も良く用いられている Gaussian では、実験で取得した原子分解能像を再現で

きないことを示している。G+L 関数でのコンボリューション像は低プローブ電流条件、高プローブ電流条件ともに最も小さい残差 RMS となっており、G+L 関数が実効光源分布として尤もらしいことを示唆している。本研究で開発した定量計測システムでは  $Q_{ADF}$  を検出電子数に換算可能なため、図 4-19 において残差が最小となる G+L 関数でのコンボリューション像を用いて理論的なショットノイズを予測できる。最適 FWHM とした G+L 関数でのコンボリューション像と、その像にポアソン分布に従うショットノイズを加えたコンボリューション像の残差 RMS が、信号検出系の検出量子効率を 1 とした場合の理論的なショットノイズに相当する。図 4-19 中に示した水平な破線が理論的なショットノイズを表わす。この結果から、実験像とコンボリューション像との残差 RMS の 80% は、実験像に含まれるショットノイズで説明できることが明らかとなった。ここでは、G+L 関数における Lorentzian の割合  $f_L$  を 0.5 に固定したが、4-3-8 項で最適な  $f_L$  値を検討した結果について述べる。

高プローブ電流条件における G+L 関数の最適 FWHM = 100 pm は、低プローブ条件における最適 FWHM である 80 pm よりも大きな値であり、プローブ電流の増大は試料上での縮小光源像の拡大と等価であるという事実と一致する。加速電圧や収束角といった実験条件が同じであれば、式(2.5)からプローブ電流を 1/4 にすると、プローブ径は 1/2 になることが予想される。しかしながら、実測値は 100 pm と 80 pm であり、80% の変化しか見られない。この不一致は、光源の縮小率とは無関係な機械的・電氣的不安定性などの外乱によるプローブ径の広がりが存在するためと考えられる。

実験像と各分布関数の最適 FWHM でのコンボリューション像の比較を図 4-20 に示す。画像サイズは  $0.83 \times 0.99 \text{ nm}^2$  である。上段が実験像とコンボリューション像、下段が対応する残差の二次元分布像を表わし、図 4-20(a) は低プローブ電流条件、図 4-20(b) は高プローブ電流条件を表わす。上段の挿入図は畳み込みに使用した最適 FWHM での各分布関数であり、強度スケールを揃えてカーネル中央部のみを表示している。実験像とコンボリューション像はすべて  $Q_{ADF}$  スケール 0.04-0.07% の範囲で表示した。残差像の  $Q_{ADF}$  スケールはわずかな残差を強調するために -0.005-0.005% という小さい範囲で表示した。

Gaussian で畳み込んだ場合には、残差像に六員環構造に近いパターンが観察されており、Gaussian でのコンボリューション像は実験像を再現できないことを表わしている。これに対して、G+L 関数でのコンボリューション像は実験像と良い一致を示しており、図 4-19 に示した残差 RMS の計測結果と一致する。図 4-20(b) の残差像には、グ

ラフェン本来の六員環構造とは異なるパターンが現れている。このパターンは実効光源分布や球面収差、2回非点収差では説明することができないため、コマ収差や3回非点収差などの残収差が原因として考えられる。

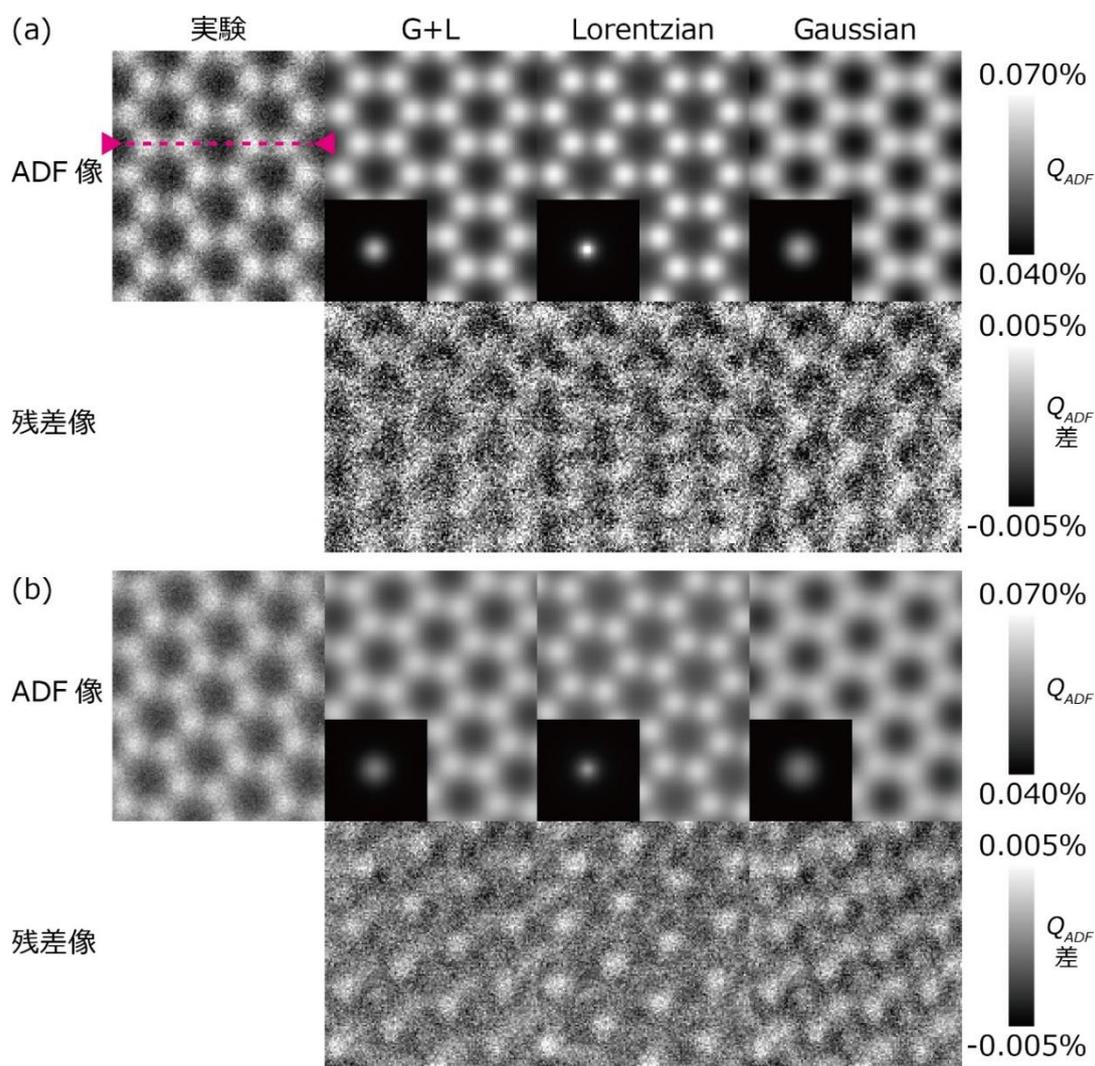


図 4-20. 実験像とコンボリューション像の比較と対応する残差像

(a) 低プローブ電流条件 (b) 高プローブ電流条件

上段挿入図は実効光源分布を表わす、G+L 関数における  $f_L$  値は 0.5 に固定した

残差を詳細に調べるために、炭素ダンベル構造に沿って取得したラインプロファイルを図 4-21 に示す。ラインプロファイルの取得位置は図 4-20(a)の実験像に破線で示した。ラインプロファイルの幅は 3 ピクセルであり、約 0.02 nm に相当する。ショットノイズの影響を低減するために、図 4-21(a)では 4 本、図 4-21(b)では 3 本のラインプロ

ファイルを同じ方向で取得して平均化した。Gaussian でのコンボリューション像は、炭素ダンベル部では実験よりも高い値を示し、六員環中心部では実験よりも低い値を示している。Gaussian の場合、FWHM をさらに小さくすることで炭素ダンベル部の値を実験結果に近づけることができるが、その場合は六員環中心部がさらに小さい値になってしまう。これは Gaussian の裾が短いためである。Gaussian に対して、Lorentzian と G+L 関数は実験結果により近いプロファイル形状を示している。本研究では、図 4-19 に示した残差 RMS の結果から、残差が最も少ない  $f_L$  値を 0.5 とした G+L 関数が実験結果を良く再現していると結論づけた。

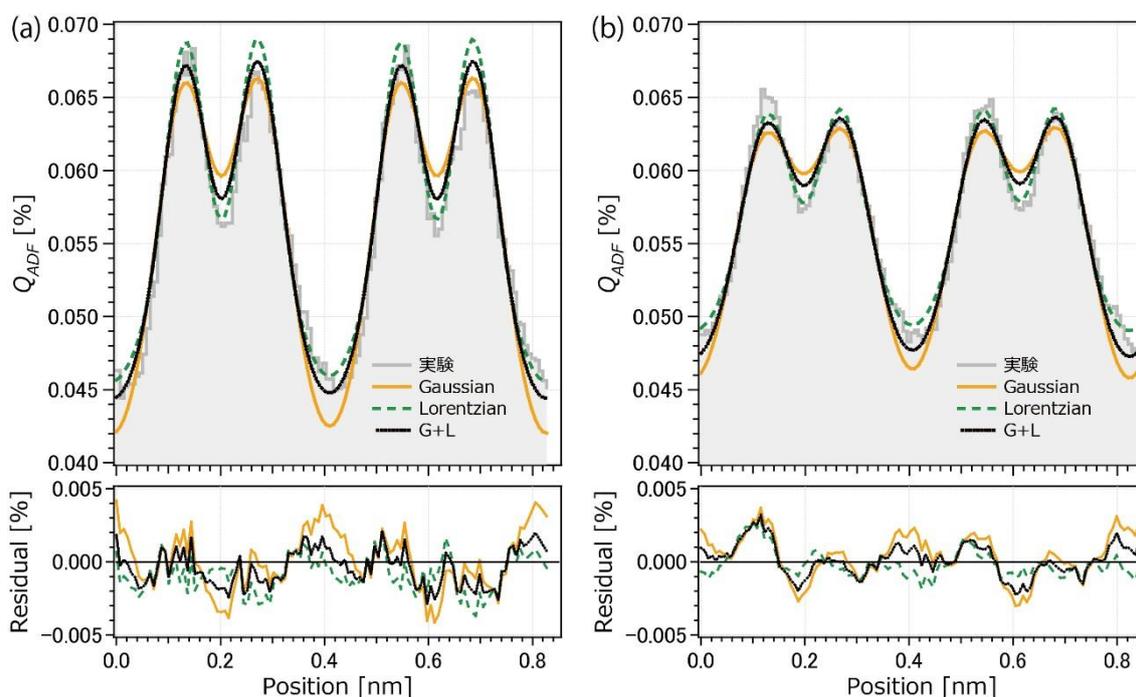


図 4-21. 炭素ダンベル構造に沿って取得したラインプロファイル  
(a) 低プローブ電流条件 (b) 高プローブ電流条件

実験結果のラインプロファイルでは、ダンベル部の左右の炭素で強度の非対称性が見られる。これが図 4-20(b)で見られたグラフェン本来の六員環構造とは異なるパターンに相当する。この強度の非対称性は、コマ収差や 3 回非点収差などによるものと考えられる。本節におけるシミュレーションでは、5 次までの幾何収差を取り入れているが、炭素ダンベル部における強度の非対称性は再現できていない。これは残収差が正しく計測できていない、あるいは収差が経時変化していることを意味している。

#### 4-3-8. G+L 関数の検討

次に、実験結果を最も良く再現する G+L 関数における最適な Lorentzian の割合  $f_L$  を評価した。 $f_L$  値は 0.1 間隔で変化させ、FWHM は 10-200 pm の範囲で 1 pm 間隔で変化させた。式(4.6)に示す G+L 関数の定義から  $f_L = 0$  のときは Gaussian、 $f_L = 1$  のときは Lorentzian に相当する。 $f_L$  値を変数としたときの実験像との残差 RMS を図 4-22 に示す。低プローブ電流条件では  $f_L = 0.6$  のときに最小値 0.002688% を取り、このときの最適 FWHM は 77 pm であった。高プローブ電流条件では  $f_L = 0.7$  のときに最小値 0.001636% を取り、このときの最適 FWHM は 90 pm であった。実効光源分布は光源を縮小した像であり、そこに顕微鏡本体の機械的・電氣的不安定性などの外乱成分によるプローブ広がりの影響が加わったものである。縮小された光源のサイズはプローブ電流の平方根に比例するが、外乱成分はプローブ電流に依存しない。したがって、プローブ電流を大きくしたときに  $f_L$  値が大きくなり Lorentzian 成分が増加することは、元々の光源形状が Lorentzian 成分を含んでいることを示唆している。実効光源分布そのものを計測した先行研究では、実効光源分布が Gaussian よりも長い裾を持つことが報告されている[7,21,22]。今回の結果はそれらの結果と一致する。また、 $f_L$  値を最適化した G+L 関数を用いて理論的なショットノイズを計算すると、低プローブ電流条件で 0.002383%、高プローブ電流条件で 0.001341% であった。図 4-19 で示したように実験像との残差 RMS の 80% 以上はショットノイズで説明できるが、図 4-22 の結果から  $f_L$  値を最適化しても残差 RMS の 10-20% は説明できないことが明らかとなった。この主な原因は、図 4-21 で述べた残存収差と考えられる。

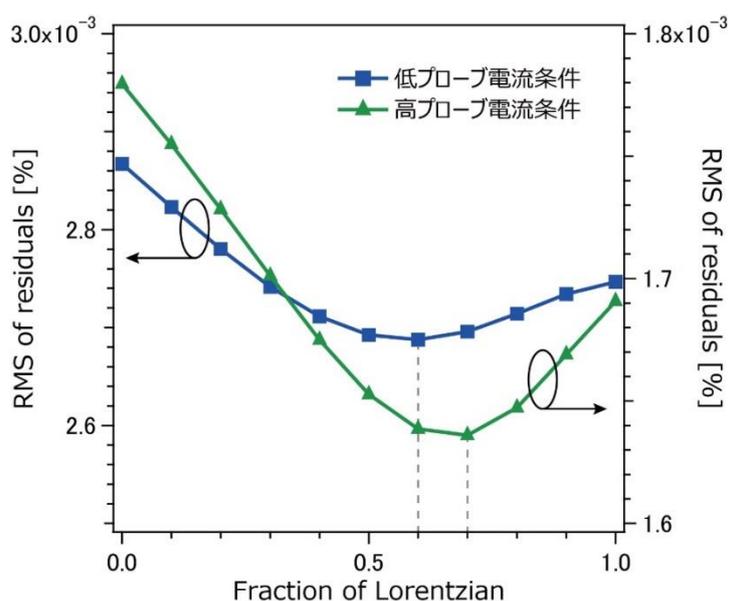


図 4-22. G+L 関数における Lorentzian の割合  $f_L$  と残差 RMS の関係

図中の点は各  $f_L$  値の最適 FWHM での結果を表わす

図 4-23 に実験像と、それを最も良く再現するシミュレーション像を示す。真ん中に示すシミュレーション像は、図 4-22 で求めた最適  $f_L$  値、最適 FWHM とした G+L 関数でのコンボリューション像にショットノイズを加えたものである。右に示した像は実験像とシミュレーション像との残差像である。実験像とシミュレーション像の下に示したスケールバーは、各ピクセルにおける検出電子数を表わしている。図 4-23(a) に示す低プローブ電流条件では平均検出電子数が  $542 e^-$  であり、ショットノイズの標準偏差は  $23 e^-$ 、対応する残差像の標準偏差は  $35 e^-$  である。図 4-23(b) に示す高プローブ電流条件では平均検出電子数が  $1747 e^-$  であり、ショットノイズの標準偏差は  $42 e^-$ 、対応する残差像の標準偏差は  $66 e^-$  である。残差像の標準偏差がショットノイズの標準偏差と同程度であり、適切な実効光源分布を仮定することでシミュレーションが実験結果を定量的に再現できることが明らかとなった。また、図 4-23 図 4-23(a) における各ピクセルでの検出電子数が 700 個以下であることから、図 4-15 で示した多重計測における各 ADF 像の各ピクセルでの検出電子数はわずか 2-3 個である。これは、本研究で開発した定量計測システムが単電子レベルの高感度検出が可能であることを表わしている。

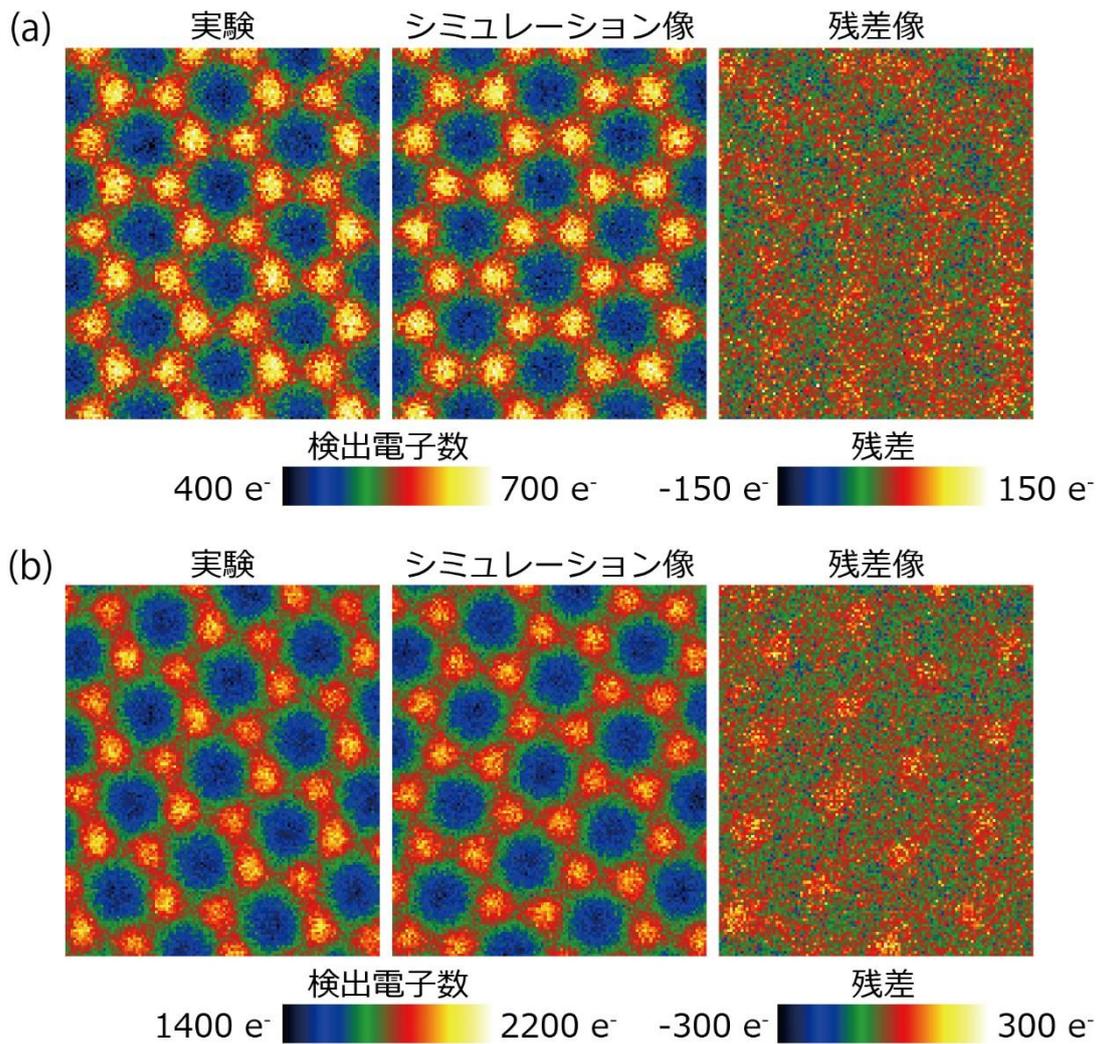


図 4-23. 実験像とそれを最も良く再現するシミュレーション像、残差像  
 (a) 低プローブ電流条件、G+L 関数： $f_L = 0.6$ , FWHM = 77 pm  
 (b) 高プローブ電流条件、G+L 関数： $f_L = 0.7$ , FWHM = 90 pm

#### 4-4. 電子銃輝度の評価

実験とシミュレーションとの定量比較の結果、低プローブ電流条件と高プローブ電流条件における最適実効光源分布が G+L 関数であることが明らかとなった。 $f_L$  値と FWHM の最適値は、低プローブ電流条件では  $f_L = 0.6$ , FWHM = 77 pm、高プローブ電流条件では  $f_L = 0.7$ , FWHM = 90 pm である。FWHM を光源径と見なせば、式(2.5) から電子銃の輝度を見積もることができる。最適 FWHM の G+L 関数で表される円形の領域が光源の面積であると考えると、低プローブ電流条件、高プローブ電流条件にお

ける輝度はそれぞれ  $2.1 \times 10^8$ 、 $5.9 \times 10^8 \text{ A cm}^{-2} \text{ sr}^{-1}$  と見積もることができる。これらの値は、仮定する分布関数の形状に依存するが、メーカーカタログ値の  $5.6 \times 10^8 \text{ A cm}^{-2} \text{ sr}^{-1}$  とほぼ一致する[23]。本研究では引き出し電圧と電子銃温度が一定なので、輝度はプローブ電流に依存しないはずだが、低プローブ電流条件ではわずかに低い値になっている。この実効輝度の低下は、図 4-19 で述べた装置の機械的・電氣的不安定性などの外乱の影響と考えられる。

## 4-5. まとめ

本章では、シミュレーションの定量精度を評価することを目的とし、ADF 検出器の検出角度範囲や残収差、デフォーカス幅、実効光源分布といった実験条件を個別に計測し、また従来研究では考慮されていないショットノイズを評価することで、実験とシミュレーションとの定量比較を行った[24,25]。試料構造が未知パラメーターになることを避けるため、試料には炭素 1 原子の厚みを持ち、試料作製に伴う非晶質層などを含まない単層グラフェンを使用した。

低倍率 ADF 像を取得し、定量コントラスト平均値を比較した結果、実験値とシミュレーション値が良く一致することをはじめて確認した。原子分解能像のプロファイル比較では、多重計測とドリフト補正を駆使することで、歪みがなく SN 比の良い高品質な ADF 像を取得することができた。シミュレーションでは、5 次までの幾何収差とデフォーカス幅を考慮した。実効光源分布には 3 つの分布関数を仮定し、実験像とシミュレーション像の残差 RMS を計測することで、最適な分布関数とその FWHM を評価した。その結果、一般的に仮定される Gaussian ではなく、G+L 関数が実効光源分布として尤もらしい関数であることが明らかとなった。また、実効光源分布と実験条件から見積もった電子銃輝度が文献値と一致した。この結果も G+L 関数が実効光源分布として尤もらしい関数であるという結果を支持している。G+L 関数による実効光源分布は、異なる電流条件でも有効で、G+L 関数の Gaussian と Lorentzian の割合である  $f_L$  値を最適化した結果、0.6-0.7 で最も良く実験を再現できる。実験像に含まれるショットノイズを評価した結果、実験像とシミュレーション像との残差 RMS の 80%以上はショットノイズで説明できることが明らかとなった。残差 RMS とショットノイズとの一致は、それ以上の最適化に意味がないことを意味する。

これらの結果から、適切な実効光源分布を仮定すればシミュレーションが実験結果を定量的に再現できることをはじめ確認できた。高い定量精度を持つシミュレーション手法が確立されたことで実験結果の定量解析が可能となり、本研究が目標とする ADF 像による結晶構造解析が可能となった。続く第 5 章では、ADF 像による結晶構造解析を二次元材料に応用する。また本章では、プローブ電流とプローブ径の関係から装置の機械的・電氣的不安定性などの外乱によるプローブ広がり存在が示唆された。そして、残収差が原因と思われるプロファイルの強度非対称性も確認できた。これらは ADF 像による結晶構造解析を行う上での今後の課題になると考えられる。

## 参考文献

- [1] ALLIANCE Biosystems, Inc. TEM2000GL, <http://www.alliance-bio.com/Custom%20grids/Graphene%20grids.htm>.
- [2] J. M. LeBeau and S. Stemmer, Experimental quantification of annular dark-field images in scanning transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy*, **108** (2008) 1653-1658.
- [3] HREM Research Inc. 高分解能電子顕微鏡シミュレーションプログラム xHREM, <https://www.hremresearch.com/Jpn/simulation.html>.
- [4] K. Ishizuka, A practical approach for STEM image simulation based on the FFT multislice method, *Ultramicroscopy*, **90** (2002) 71-83.
- [5] A. Weickenmeier and H. Kohl, Computation of absorptive form factors for high-energy electron diffraction, *Acta Crystallographica*, **A47** (1991) 590-597.
- [6] V. Tewary and B. Yang, Singular behavior of the Debye-Waller factor of graphene, *Physical Review B*, **79** (2009) 125416.
- [7] C. Dwyer, R. Erni and J. Etheridge, Measurement of effective source distribution and its importance for quantitative interpretation of STEM images, *Ultramicroscopy*, **110** (2010) 952-957.
- [8] C. Dwyer, C. Maunders, C. L. Zheng, M. Weyland, P. C. Tiemeijer and J. Etheridge, Sub-0.1 nm-resolution quantitative scanning transmission electron microscopy without adjustable parameters, *Applied Physics Letters*, **100** (2012) 191915.
- [9] D. T. Nguyen, S. D. Findlay and J. Etheridge, The spatial coherence function in scanning transmission electron microscopy and spectroscopy, *Ultramicroscopy*, **146** (2014) 6-16.
- [10] K. Kimoto, K. Ishizuka, T. Asaka and Y. Matsui, Software Techniques for High-Accuracy in STEM Imaging, *Proceedings of The 16th International Microscopy*

*Congress*, **2** (2006) 609.

- [11] K. Kimoto, R.-J. Xie, Y. Matsui, K. Ishizuka and N. Hirosaki, Direct observation of single dopant atom in light-emitting phosphor of  $\beta$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup>, *Applied Physics Letters*, **94** (2009) 041908.
- [12] K. Kimoto, T. Asaka, X. Yu, T. Nagai, Y. Matsui and K. Ishizuka, Local crystal structure analysis with several picometer precision using scanning transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy*, **110** (2010) 778-782.
- [13] M. Haider, S. Uhlemann and J. Zach, Upper limits for the residual aberrations of a high-resolution aberration-corrected STEM, *Ultramicroscopy*, **81** (2000) 163-175.
- [14] J. LeBeau, A. D'Alfonso, S. Findlay, S. Stemmer and L. Allen, Quantitative comparisons of contrast in experimental and simulated bright-field scanning transmission electron microscopy images, *Physical Review B*, **80** (2009) 174106.
- [15] J. LeBeau, S. Findlay, X. Wang, A. Jacobson, L. Allen and S. Stemmer, High-angle scattering of fast electrons from crystals containing heavy elements: Simulation and experiment, *Physical Review B*, **79** (2009) 214110.
- [16] A. Rosenauer, K. Gries, K. Muller, A. Pretorius, M. Schowalter, A. Avramescu, K. Engl and S. Lutgen, Measurement of specimen thickness and composition in Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN using high-angle annular dark field images, *Ultramicroscopy*, **109** (2009) 1171-1182.
- [17] J. M. LeBeau, S. D. Findlay, L. J. Allen and S. Stemmer, Standardless atom counting in scanning transmission electron microscopy, *Nano Letters*, **10** (2010) 4405-4408.
- [18] S. Kim, Y. Oshima, H. Sawada, T. Kaneyama, Y. Kondo, M. Takeguchi, Y. Nakayama, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, Quantitative annular dark-field STEM images of a silicon crystal using a large-angle convergent electron probe with a 300-kV cold field-emission gun, *Journal of Electron Microscopy*, **60** (2011) 109-116.
- [19] R. Ishikawa, A. R. Lupini, S. D. Findlay and S. J. Pennycook, Quantitative annular dark field electron microscopy using single electron signals, *Microscopy and Microanalysis*, **20** (2014) 99-110.
- [20] R. Ishikawa, A. R. Lupini, S. D. Findlay, T. Taniguchi and S. J. Pennycook, Three-dimensional location of a single dopant with atomic precision by aberration-corrected scanning transmission electron microscopy, *Nano Letters*, **14** (2014) 1903-1908.
- [21] C. Maunders, C. Dwyer, P. C. Tiemeijer and J. Etheridge, Practical methods for the measurement of spatial coherence--a comparative study, *Ultramicroscopy*, **111** (2011) 1437-1446.
- [22] J. Verbeeck, A. Beche and W. Van den Broek, A holographic method to measure the source size broadening in STEM, *Ultramicroscopy*, **120** (2012) 35-40.
- [23] FEI Company. X-FEG module for Titan™, <http://www.fei.com/>.

- [24] S. Yamashita, S. Koshiya, K. Ishizuka and K. Kimoto, Quantitative annular dark-field imaging of single-layer graphene, *Microscopy*, **64** (2015) 143-150.
- [25] S. Yamashita, S. Koshiya, T. Nagai, J. Kikkawa, K. Ishizuka and K. Kimoto, Quantitative annular dark-field imaging of single-layer graphene-II: atomic-resolution image contrast, *Microscopy*, **64** (2015) 409-418.

## 第 5 章 環状暗視野像による結晶構造解析の二次元材料への応用

### 5-1. はじめに

環状暗視野(ADF: Annular Dark-Field)像は、結晶構造を直接観察し得る優れた手法ではあるが、これまでは ADF 像を定量的に観察する計測手法や、実験結果を正確に再現するためのシミュレーション手法が確立していなかった。そのため、従来は定量的な ADF 像をシミュレーションと定量比較する事で結晶構造を検討することは困難だった。

本研究では第 3 章にて、信号検出系の非線形応答を考慮した定量計測システムを開発したことで、あらゆる材料の定量計測がはじめて可能となった。さらに第 4 章では、ADF 像の実験条件の精密な計測や、ショットノイズを考慮したシミュレーションを行うことにより、シミュレーションが実験結果を定量的に再現できることをはじめて明らかにした。これらの研究により、ADF 像による結晶構造解析が可能となったと言える。

本章では、ADF 像による結晶構造解析を 3 つの二次元材料に応用する。ADF 像の定量計測と定量解析により、従来の ADF 像を用いた解析よりも多くの情報が得られることを示し、構造解析に有用であることを示す。1 つ目は多層グラフェンの積層構造解析である。ここでは、多層領域で計測した定量コントラスト  $Q_{ADF}$  平均値をシミュレーション結果と比較する。そして、グラフェンの層数計測だけでなく積層構造の議論が可能であることを示す。2 つ目はチタニアナノシートとその表面に吸着した色素分子の解析である。色素分子を吸着させた酸化チタンは太陽電池の電極として用いられており、性能向上のためには吸着色素の分散状態を評価することが重要となる。ここでは、ADF 像からチタニアナノシート表面に吸着した色素分子の分散状態評価が可能であることを示す。3 つ目は遷移金属カルコゲナイトの一つである二硫化モリブデン  $\text{MoS}_2$  の構造解析である。 $\text{MoS}_2$  には金属相と半導体相の多形が存在する。ここでは、ADF 像から多形を識別できるか検討した結果を示す。

### 5-2. 多層グラフェンの積層構造解析

本節では、グラフェンがファンデルワールス力を介して積層した多層グラフェンの積層構造解析を行う。グラフェンの積層体であるグラファイトには複数の多形が存在する。

天然に最も多く存在するのは ABA 積層構造(六方晶系)で 80%程度を占める。残りは 14%程度が ABC 積層構造(菱面体晶系)で、数%が不規則構造である[1]。また、エネルギー的に不安定なため天然には存在しないが、アルカリ金属が層間に入ったグラファイト層間化合物では AAA 積層構造をとる場合がある。積層構造の違いを図 5-1 に示す。AAA 積層構造は、各層がずれることなく積層した構造である。ABA 積層構造は、B 層が A 層に対して六員環の半分だけずれた構造である。B 層の半分の原子が A 層の原子の真上に位置し、残りの半分の原子が六員環中心に位置する。最も安定な構造であり Bernal 構造とも呼ばれる[2]。ABC 積層構造は、B 層が A 層に対して六員環の半分だけずれ、C 層がさらに六員環の半分だけずれた構造である[3]。これらの構造の他、化学気相成長法で合成した場合には各層が回転積層した構造もとりうる[4]。

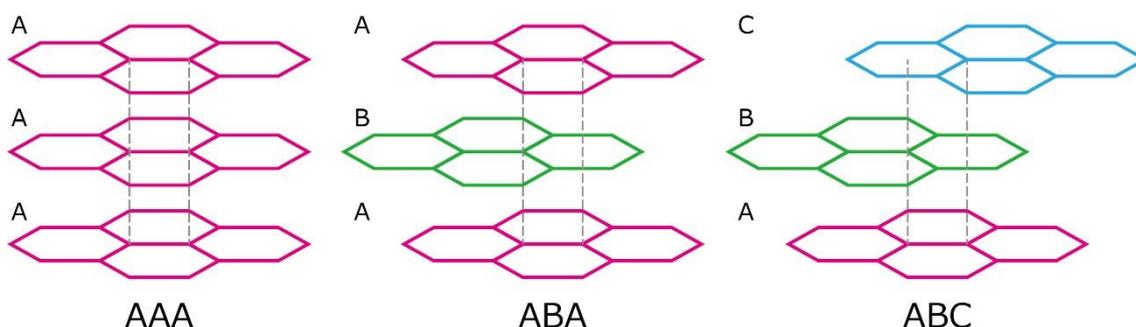


図 5-1. グラファイトの積層構造

数層からなる多層グラフェンの物性は、層数と積層構造に依存することが報告されている。層数が奇数か偶数かでバンド構造が異なり[5]、同じ層数であっても積層構造により安定性や電子輸送特性などの物性に差が出る[6-8]。例えば、2層グラフェンでは面に垂直な電場を印加することで反転対称性を壊しバンドギャップを作り出すことができる[9]。しかし3層では、ABC 積層構造ではバンドギャップを持つが、ABA 積層構造では持たない[6]。したがって、エレクトロニクス材料としての応用には、層数と積層構造の解析が重要である。本節では、まず第 4 章で示したグラフェン低倍率 ADF 像を用いて、多層領域における積層構造解析を行う。その後、複数の積層構造でシミュレーションを行い、 $Q_{ADF}$  平均値から層数と積層構造を解析可能か検討する。

### 5-2-1. 多層領域における積層構造の解析

図 5-2(a)に 4-2-2 項で示したグラフェン低倍率 ADF 像を示す。図 5-2(b)に示す 2 層

領域の拡大図では、特徴的なモアレパターンが観察できる。グラフェンが回転して積層した場合、同様のモアレパターンが現れることが報告されている[4,10]。そのため、この試料はグラファイトの ABA または ABC 積層構造のような規則積層構造ではなく、各層が回転積層して積層した構造であると予想できる。そこで、図 5-2(a)に四角で示した領域で高速フーリエ変換(FFT: Fast Fourier Transform)パターンを取得し、各層の回転角を見積もった。図 5-2(c)に示す FFT パターンには、炭素六員環構造に由来する 6 回対称のスポットが現れている。1 層目のスポット位置を基準に各層の回転角を計測した結果、1 層目に対して 2 層目は  $-26^\circ$ 、3 層目は  $5^\circ$ 、4 層目は  $-31^\circ$  回転して積層していることが明らかとなった。

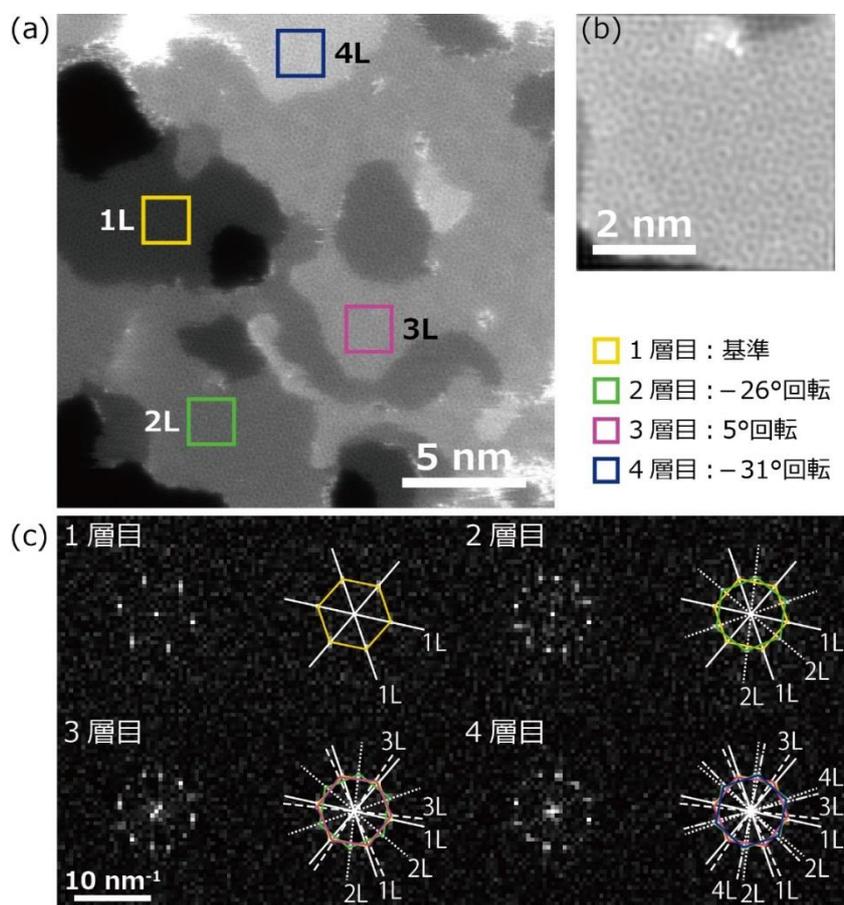


図 5-2. (a) 4-2-2 項で示したグラフェン低倍率 ADF 像  
(b) 2 層領域の拡大図 (c) (a)に示す四角領域から取得した FFT パターン

この積層構造を再現したユニットセルを作製し、シミュレーションを行った。回転積層させたユニットセルは非周期構造となるため、隣接セルとの相互作用が生じないよう

に  $50 \times 50$  unitcells のスーパーセルを作製した。スーパーセルは1辺が約 12 nm である。シミュレーションの条件は、実験条件に合わせて加速電圧 80 kV、収束角 24.5 mrad、検出角度範囲 48.4-200mrad、温度因子 B は  $0.1 \text{ \AA}^2$  に設定した。また、積層の仕方による  $Q_{ADF}$  平均値の違いを議論するため、規則積層構造である AAA、ABA、ABC 積層構造についても同様の条件でシミュレーションを行った。

### 5-2-2. シミュレーション結果との比較

図 5-3 にスーパーセルの一部である  $25 \times 25$  unitcells の領域と、平均値計測に使用した  $10 \times 10$  unitcells 領域、 $10 \times 10$  unitcells 領域のシミュレーション像を示す。実験像と同様に回転積層構造に由来するモアレパターンが確認できる。このシミュレーション像から  $Q_{ADF}$  平均値を計測し、実験結果と比較した。

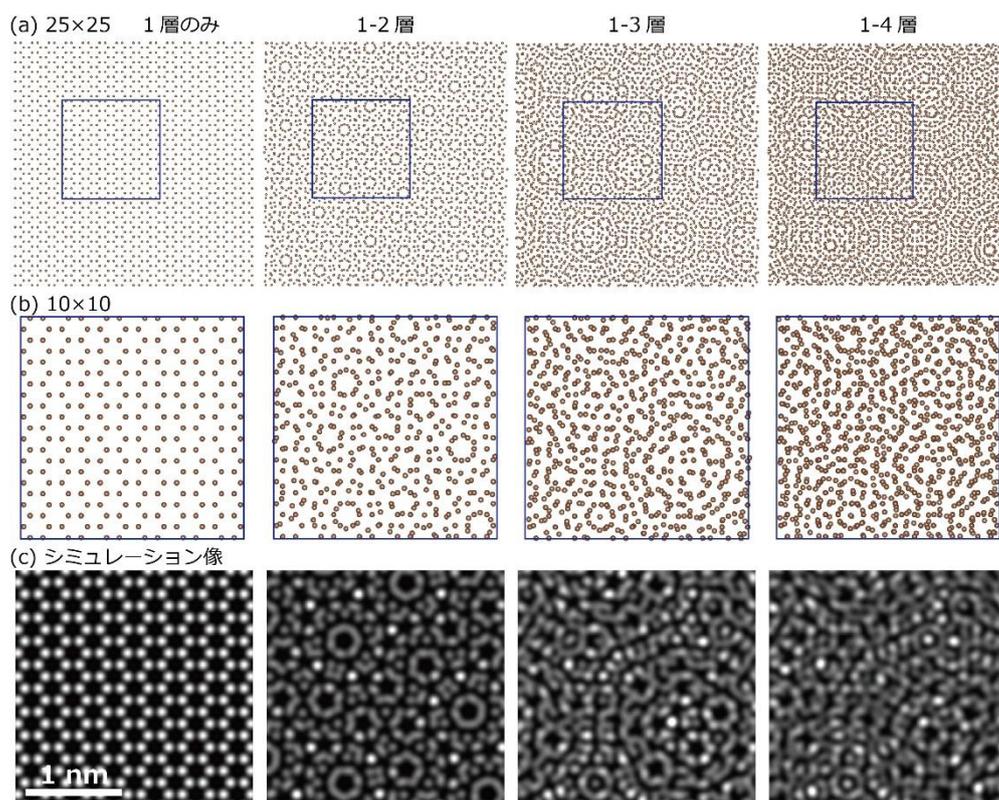


図 5-3. (a) グラフェン積層構造を再現した  $25 \times 25$  unitcells のスーパーセル (b) 平均値計測に使用した(a)における青枠領域 (c) 青枠領域のシミュレーション像

図 5-4 に  $Q_{ADF}$  平均値を比較したグラフを示す。図 5-2(a)に示す ADF 像から計測した  $Q_{ADF}$  平均値は、グラフェン層数と比例関係にある。そして、積層構造を再現したシ

ミュレーション結果は、 $Q_{ADF}$ 平均値が実験結果と良く一致している。一方で、3つの規則積層構造のシミュレーション結果は、2層目以降から実験結果との乖離が見られる。これは、2-3-3項で述べたチャンネリング効果が原因である。AAA積層構造はグラフェン本来のユニットセルに含まれる2つの炭素原子がすべて重なり、ABA積層構造とABC積層構造は半分の原子が重なる構造である。そのため、1層目の原子で収束された入射電子プローブが次に続く原子に照射されることで、実験結果よりも散乱強度が大きくなっている。この結果は、炭素原子1つでも無視できない程のチャンネリング効果が生じることを表わしている。一方、回転積層構造は図5-3に示すように原子が重なりづらい構造のため、チャンネリング効果が生じにくく、 $Q_{ADF}$ 平均値がグラフェン層数に比例する。以上の結果から、計測した $Q_{ADF}$ 平均値を用いてグラフェンの層数計測が可能であるだけでなく、規則積層構造と不規則積層構造の判別も可能であることが明らかになった。チャンネリング効果による散乱強度の増加は、炭素原子の重なり度合いに関連するため、回転角の異なる回転積層構造ではAAA積層構造と今回の回転積層構造の間の散乱強度を示すと考えられる。ADF像からFFTパターンを取得すれば各層の回転角を決定できるため、層数と積層構造を同時に解析することが可能である。

グラフェンの層数計測に関しては様々な手法(光学顕微鏡[11]、ラマン分光法[12]、オージェ電子分光法[13]、走査電子顕微鏡法[14]、低加速電子顕微鏡法[15]など)が報告されている。しかし、積層構造を解析可能な手法は少ない[16]。特に各層の回転角は透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscopy)像のFFTパターンを利用した計測がほとんどである[4,10,17-19]。TEMでは回転角を容易に計測できる一方で、層数の計測が困難である。特にAA積層構造を持つ2層グラフェンが存在した場合、TEM像のコントラストから1層と2層を判別することは困難である[20]。従来研究において、グラフェン層数と回転角を同時に解析できるのは、TEMで制限視野回折強度を計測する手法のみである[18]。今回解析に用いた $Q_{ADF}$ 平均値は低倍率ADF像から計測が可能のため、グラフェン層数と積層構造の簡便な解析手法として有用である。

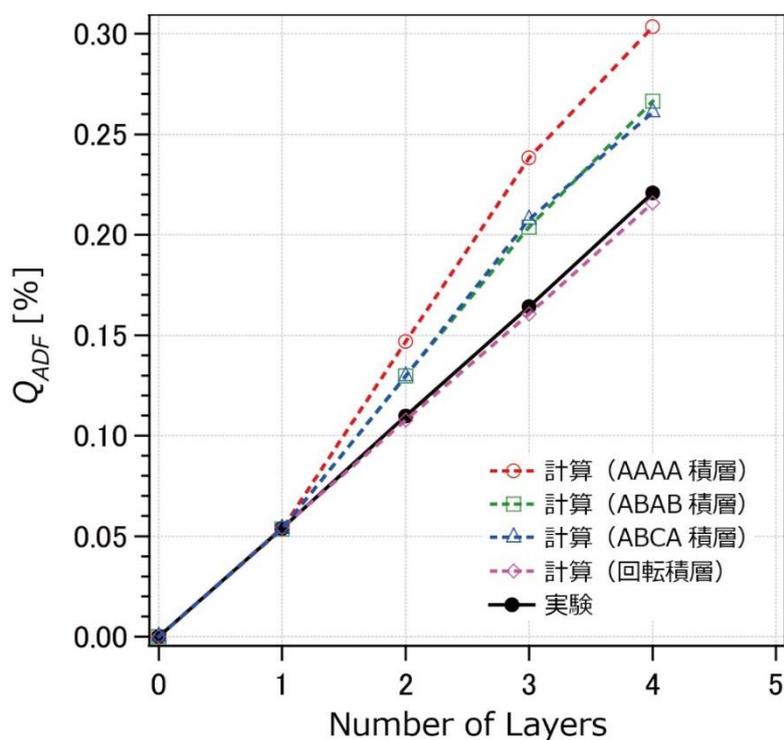


図 5-4. 多層グラフェン  $Q_{ADF}$  平均値の実験とシミュレーション結果の比較

### 5-3. チタニアナノシートと吸着色素分子の解析

本節では、色素増感太陽電池(DSC: Dye Sensitized Solar Cell)の光電極に用いられる酸化チタンと、その表面に吸着した色素分子の解析を行う[21]。典型的な DSC は、光電極と対極、それらに挟まれた電解質溶液から構成される。DSC が注目を集めるようになったのは、1991 年に Graetzel らが 7.9% というアモルファスシリコン太陽電池に匹敵する変換効率を報告したためである[22]。彼らは光電極に高表面積を持つ酸化チタンを使用し、その表面に可視光を吸収するための色素分子を吸着させることで高い変換効率を達成した。これまでに、走査トンネル顕微鏡を用いた吸着色素分子の観察結果が報告されているが[23,24]、単原子スケールでの観察には至っていない。より高空間分解能で酸化チタン表面に吸着した色素分子の分散状態を明らかにできれば、変換効率向上のための知見が得られる。ここでは、チタニアナノシートを基板として使用し、その表面に吸着させた色素分子の単原子スケールでの分散状態評価を行う。

### 5-3-1. 実験方法

実験では、色素吸着の有無で2つのチタニアナノシート試料を作製した。チタニアナノシート  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$  は、層状化合物である  $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$  をソフトケミカル法で剥離したものを使用した[25]。チタニアナノシートは、テトラブチルアンモニウムイオン(TBA ion:  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ )で覆われたコロイド溶液として得られる。そのため、溶液を TEM グリッドに滴下後、図 5-5(a)に示すように紫外線(UV: Ultraviolet)を2時間照射することで表面に付着した TBA イオンを除去した[26]。色素には市販の N3 色素(Sigma-Aldrich,  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_8\text{RuS}_2$ )を用いた。色素吸着ありの試料は、図 5-5(b)に示すように濃度が 0.01 mM となるように調整した N3 色素エタノール溶液に TEM グリッドを浸すことで作製した。色素吸着なしの試料は、99.5%エタノール溶液に TEM グリッドを浸すことで作製した。どちらも真空中で十分乾燥させた後、観察試料として用いた。図 5-5(c)は色素吸着ありの試料の模式図を表わす。

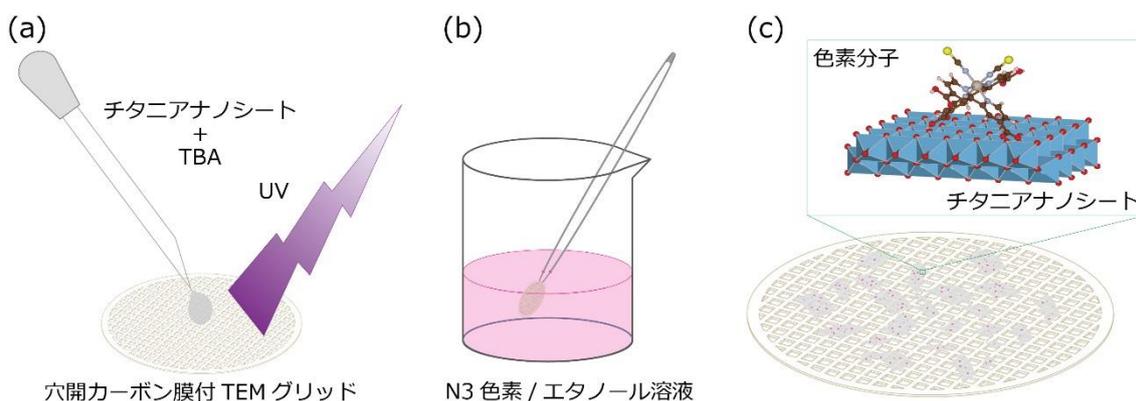


図 5-5. (a) 紫外線照射による TBA イオンの除去 (b) 色素吸着の方法  
(c) 色素吸着あり試料の模式図

図 5-6 は電子エネルギー損失分光法(EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy)によりチタニアナノシートから取得したエネルギー損失スペクトルである。チタニアナノシートのみから取得した図 5-6(a)のスペクトルでは、窒素の K 吸収端ピークが見られない。これは、UV 照射により TBA イオンが除去され、清浄な試料が作製できていることを表わしている。図 5-6(b)のスペクトルでは窒素の K 吸収端ピークが現れており、色素の吸着が確認できる。

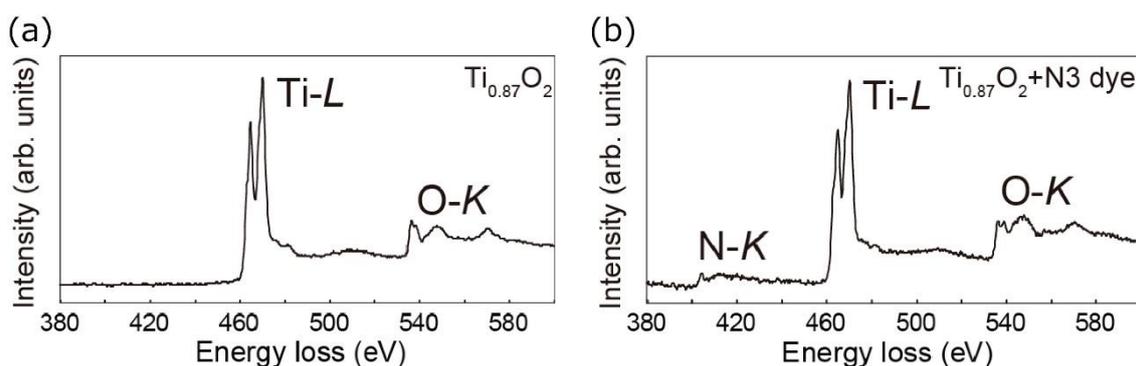


図 5-6. エネルギー損失スペクトル

(a) チタニアナノシートのみ (b) チタニアナノシート+N3 色素分子

ADF 像は、電子線照射によるダメージを低減するため低加速電圧 80 kV、低温 -180 °C の条件で取得した。これは、チタニアナノシートがグラフェンなどと比較して電子線照射に弱く、構造が変化しやすいためである[26]。収束角は 20.7 mrad、プローブ電流は 10 pA、検出角度範囲は 48.4-200 mrad に設定した。試料冷却には液体窒素試料冷却ホルダー(Gatan Inc., UHRTR3500)を使用した。この実験では多重計測は行わず、すべて 1 回の走査で ADF 像を取得した。シミュレーションの条件は実験に合わせた。デフォーカス幅は 20 nm とし、実効光源分布には半値幅 100 pm の Gaussian を仮定した。

### 5-3-2. 取得した ADF 像

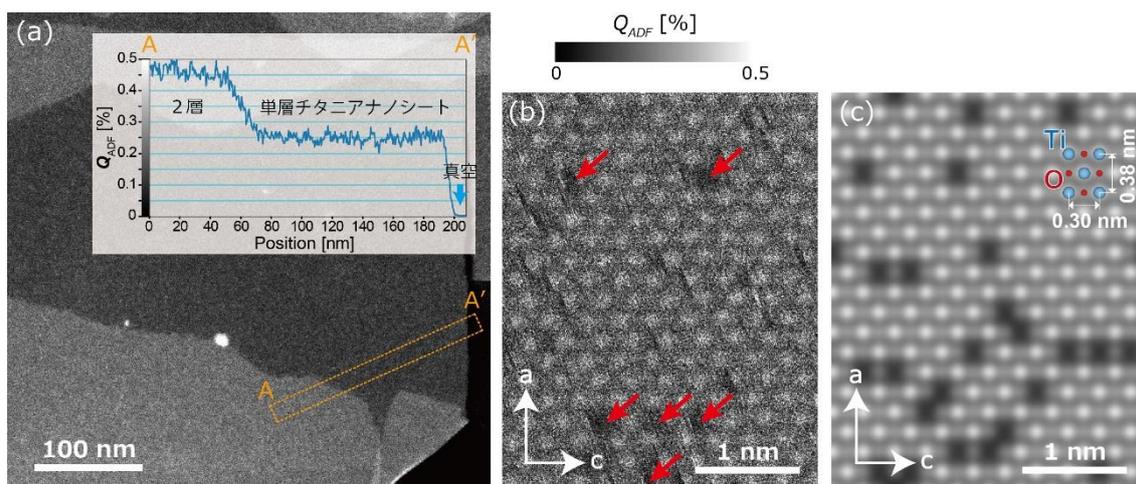


図 5-7. (a)  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$  の低倍率 ADF 像と A-A' 部分の  $Q_{ADF}$  ラインプロファイル (b) 原子分解能像 (c) シミュレーション像、赤い矢印は典型的な Ti 欠陥を表わす

図 5-7 は色素分子を吸着させていないチタニアナノシートの ADF 像である。図 5-7(a) は低倍率 ADF 像と  $Q_{ADF}$  のラインプロファイルであり、図 5-7(b) と (c) はそれぞれ実験とシミュレーションで取得した単層チタニアナノシートの高分解能 ADF 像である。チタニアナノシートは電子線照射に弱いため、高分解能 ADF 像はこれまで報告されておらず、今回はじめて観察に成功した。図 5-7(a) の低倍率 ADF 像における  $Q_{ADF}$  平均値は、単層領域で 0.25%、2 層領域で 0.46% であった。 $Q_{ADF}$  プロファイルは、層数に比例した階段状の形状を示しており、チタニアナノシートの層数計測が可能であることを表わしている。高分解能像における  $Q_{ADF}$  平均値は、実験値が 0.21%、シミュレーション値が 0.28% であり、実験とシミュレーションではほぼ一致することが確認できた。図 5-7(a) と (b) の実験値におけるわずかな誤差は、試料汚染や高分解能観察による電子線照射ダメージの影響と考えられる。試料を冷却した場合、試料室中の残留炭化水素ガスが試料表面に吸着する可能性が考えられる。試料汚染が誤差の原因と仮定すると、4-2 節で述べたように単層グラフェンの  $Q_{ADF}$  平均値が約 0.05% なので、(a) における試料汚染はグラフェン 1 層以下と考えられる。今回の実験で用いたチタニアナノシート  $Ti_{0.87}O_2$  には、組成式が表わすように 10% 程度の欠陥が存在する。図 5-7(b) に示す高分解能像における明るい領域が Ti 原子、暗い領域が Ti 欠陥に相当する。典型的な Ti 欠陥を赤い矢印で示した。TEM 像ではこの Ti 欠陥構造の観察が報告されているが[26]、ADF 像でははじめて明瞭に観察することに成功した。また、TEM 観察では Ti 欠陥に隣接する酸素原子が脱離することや電子線照射により酸素原子が抜けて還元されることが報告されている[26]。今回取得した ADF 像で酸素欠陥を確認することは困難であるが、本研究においても酸素欠陥が存在すると考えられる。酸素欠陥の観察には環状明視野 (ABF: Annular Bright-Field) 法が有効である[27]。原子分解能 ADF 像のコントラストが実験像とのシミュレーション像で一致していないのは、実効光源分布の最適化を行っていないためである。これらの結果から、色素分子を吸着させる基板として使用可能なチタニアナノシートの清浄な表面が作製できていることが確認できた。

### 5-3-3. 吸着色素分子の解析

次に、チタニアナノシート表面に吸着させた色素分子の検出が可能か検討を行った。図 5-8 に吸着色素分子の構造モデルとシミュレーション像を示す。この構造は、チタニアナノシート表面で取り得る結合様式を表わしている[28]。平行四辺形の領域は分子の投影面積  $S_{Dye}$  を表わしており  $1.45 \text{ nm}^2$  である。シミュレーション像における

Ru 原子のピーク値は 0.6% である。単層ナノシートの平均値が約 0.25% なので、表面に色素分子が吸着していれば十分に検出可能であると考えられる。

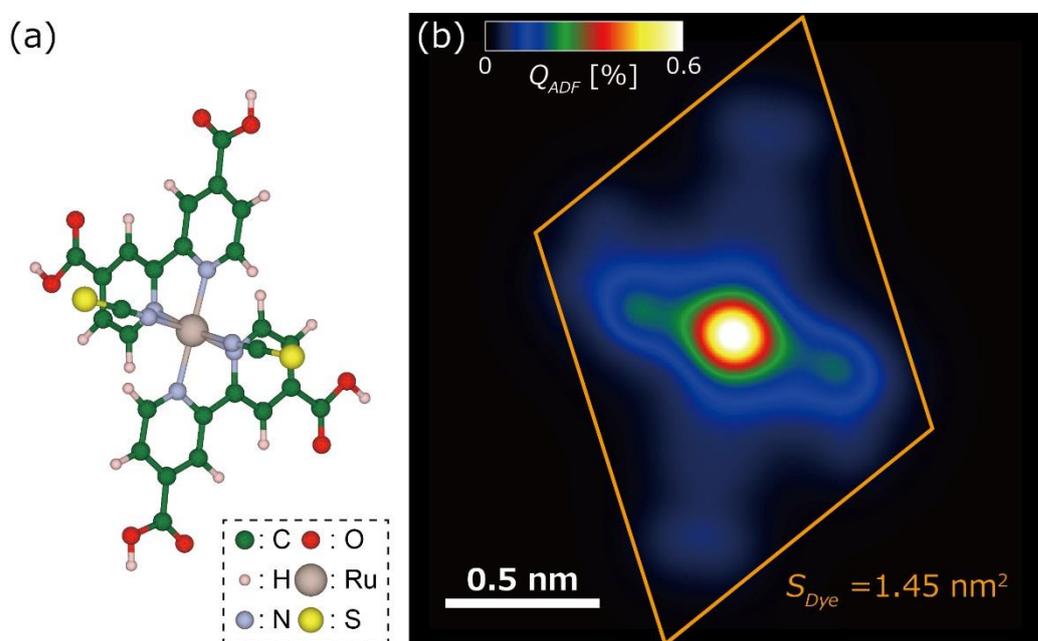


図 5-8. (a) N3 色素分子の構造 (b) シミュレーション像  
チタニアナノシート表面での結合様式の一つを表わす

ここで、吸着色素分子の分散状態を評価するために散乱断面積を考える。色素分子全体の散乱断面積  $\sigma_{Dye}$  は  $0.00110 \text{ nm}^2$ 、Ru 原子のみでは  $0.00035 \text{ nm}^2$  であり、その他の成分は  $0.00075 \text{ nm}^2$  である。ピーク値は Ru で決まるが、散乱断面積は分子量の大きい Ru 以外の部分の寄与が 68% と大きい。吸着分子の  $Q_{ADF}$  平均値は式(5.1)から 0.076% と見積もることができた。なお、他の取り得る結合様式でも  $Q_{ADF}$  平均値はほぼ変わらないことを確認した。この  $Q_{ADF}$  平均値を用いることで吸着分子の分散状態が評価できる。

$$Q_{ADF} = \frac{\sigma_{Dye}}{S_{Dye}} \times 100 \quad (5.1)$$

図 5-9 は色素分子を吸着させたチタニアナノシートの ADF 像である。円で示した輝点が吸着色素分子に相当し、ピーク値は約 0.8% であった。図 5-9(a)の挿入図として示した FFT パターンではチタニアナノシートの結晶格子に由来するスポットが確認できる。図 5-9(b)は色素分子を見やすくするために、チタニアナノシートの結晶格子に由来するスポットを全てマスクした後、逆フーリエ変換により得た像である。マスク箇所を

図 5-9(b)の FFT パターンに示した。このマスク処理によってチタニアナノシートの周期構造が消え、色素分子に相当する輝点が明瞭に確認できる。チタニアナノシートの  $Q_{ADF}$  平均値を 0.21%と仮定すると、円で示した部分の散乱断面積は  $0.0014 \pm 0.0004 \text{ nm}^2$  と計算でき、色素分子の散乱断面積とほぼ一致する。つまり、円で示した箇所には色素が 1 分子吸着していると考えられる。円で示した箇所以外に見られる輝点は主にショットノイズであるが、電子線照射により構造の一部が壊れた分子も存在すると考えられる。左下と右上に見られる明るいコントラストは、色素分子が凝集した領域である。円で示した 1 分子相当の輝点は、チタニアナノシートの Ti 原子上に位置しているように見えるため、高分解能 ADF 像を用いてチタニアナノシート表面における吸着色素分子の結合状態を議論できる可能性がある。

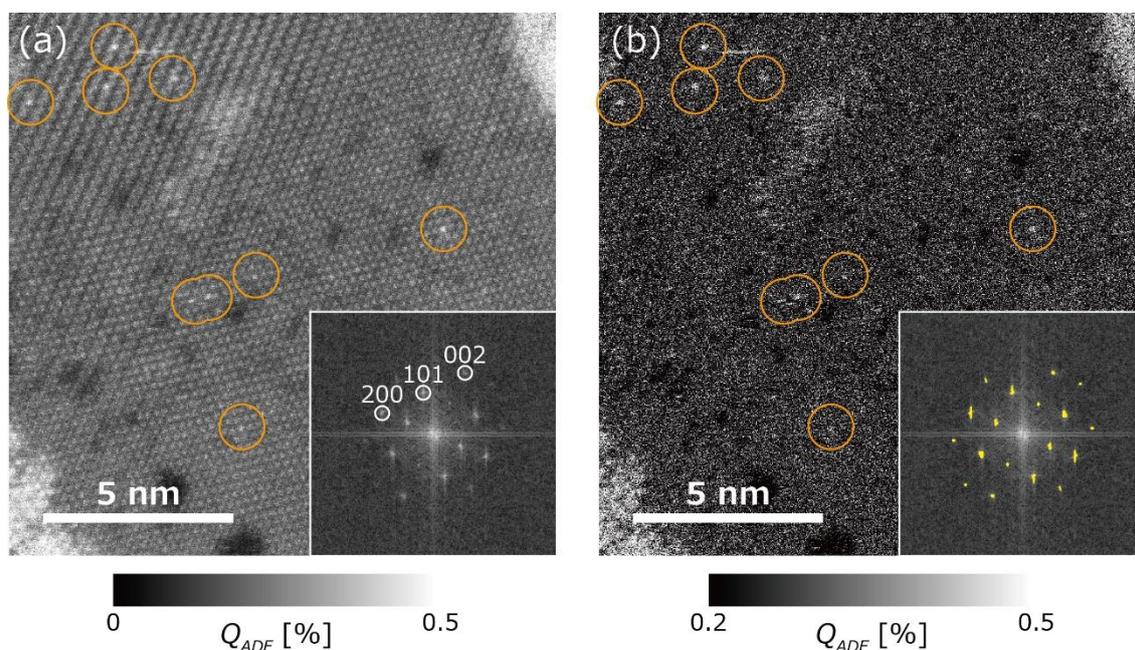


図 5-9. (a) 色素吸着させたチタニアナノシート ADF 像 (b) マスク処理後 ADF 像  
挿入図は FFT パターンであり、(b)の挿入図にスポットのマスク箇所を示す

次に、色素分子の分散状態を評価した。図 5-10 はチタニアナノシート表面に吸着した色素分子の分散状態を表わす。画像の下部と上部がそれぞれ単層と 2 層の領域である。ショットノイズの影響を低減するために  $7 \times 7 \text{ pixels}$  のカーネルを使用してスムージング処理を行った。チタニアナノシートと吸着色素分子の  $Q_{ADF}$  平均値をそれぞれ 0.25%、0.076%と仮定すると、表面の大半は吸着している色素分子の被覆率が 1 分子以

下であることが明らかとなった。1分子以下の領域では、電子線照射によって構造の一部が壊れた分子が存在することも考えられる。一方で、多数の吸着分子が数十 nm のサイズで凝集した領域も確認できた。これらの結果から、吸着色素分子は非一様に凝集しており、チタニアナノシートの表面全体を覆っていないことが明らかとなった。定量 ADF 像では比較的短時間で広範囲に渡って吸着色素分子の分散状態を評価できるため、DSC 製造過程の最適化と色素分子の吸着機構の解明に貢献できると考えられる。

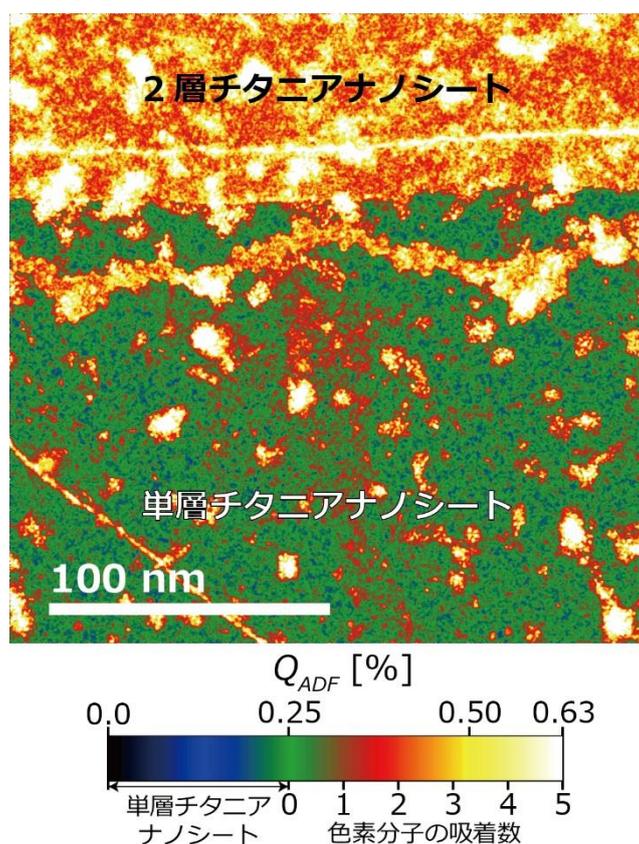


図 5-10. チタニアナノシート表面に吸着した色素分子の分散状態

#### 5-4. 多形 MoS<sub>2</sub>の解析

本節では、遷移金属カルコゲナイトの一つで層状構造を持つ二硫化モリブデン MoS<sub>2</sub>の多形解析を行う。MoS<sub>2</sub>は高いキャリア移動度とバンドギャップを持つため、グラフェンに代わる半導体材料として期待されている[29]。MoS<sub>2</sub>には、Mo原子に対するS原子の配置が2種類あり、複数の多形が存在する[30]。単層 MoS<sub>2</sub>の構造を図 5-11 に示

す。この図は結晶構造可視化プログラム VESTA を使用して著者が作成したものである [31]。左に示す配置は 2 つの S 原子が上下で重なった三角プリズム型配置で、2H 型 (2H-MoS<sub>2</sub>) と呼ばれる。右に示す配置は正八面体型配置で、1T 型 (1T-MoS<sub>2</sub>) と呼ばれる。2H 型と同じ三角プリズム型配置で積層の仕方が異なる 3R 型 (3R-MoS<sub>2</sub>) も存在するが、ここでは扱わない。

この MoS<sub>2</sub> の物性は、多形と層数によって異なる。天然に存在するバルク MoS<sub>2</sub> は 2H 型であり、半導体としての性質を示す。バルク 2H-MoS<sub>2</sub> は間接遷移型半導体だが、単層 2H-MoS<sub>2</sub> は直接遷移型半導体である [32]。1T 型は準安定相であり、金属としての性質を示す。バルク 2H-MoS<sub>2</sub> を層間への Li 挿入によって単層剥離した場合や [33]、400-700 °C の高温条件下で 2H-MoS<sub>2</sub> に多量の電子線照射を行った場合に [34]、1T-MoS<sub>2</sub> に相変化することが報告されている。本節では、ADF 像の定量計測・定量解析により MoS<sub>2</sub> の多形解析が可能か検討する。

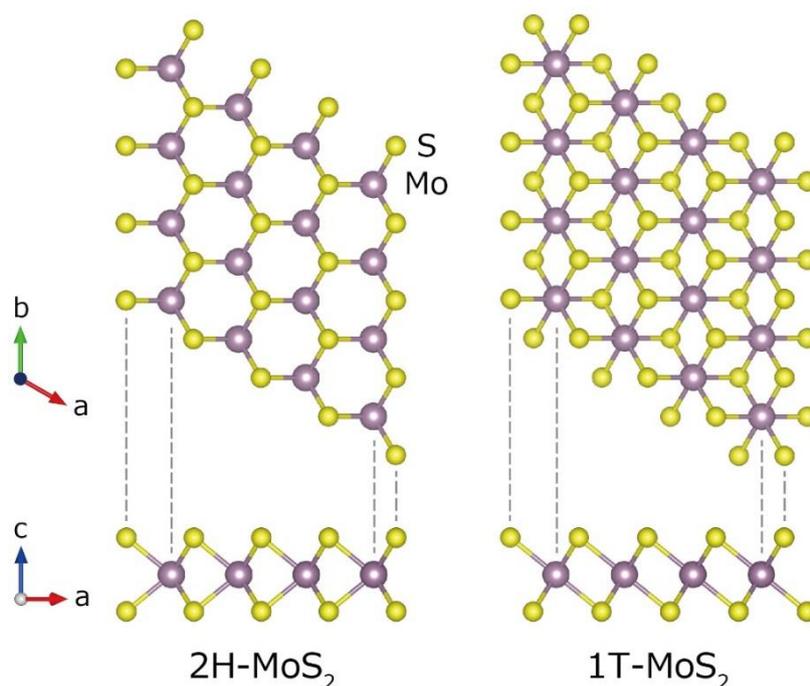


図 5-11. 単層 MoS<sub>2</sub> の構造

#### 5-4-1. 実験方法

本実験では、試料汚染の影響を低減するために試料加熱ホルダー (Protochips 社, Aduro500(Fusion)) を使用した [35]。試料には、エタノール溶液中に分散された数百 nm サイズの MoS<sub>2</sub> 薄片 (Graphene Supermarket, MoS<sub>2</sub> Pristine Flakes in Solution) を使

用した[36]。加熱ホルダー用のチップ上に試料溶液を滴下・乾燥させた後、真空中で 500 °C、1 時間加熱したものを観察に用いた。

観察条件は、加速電圧 80 kV、収束角 29 mrad、プローブ電流 25 pA、プローブ照射時間 0.0583 ms/pixel に設定した。常温では試料汚染が避けられなかったため、試料の加熱温度は試料汚染が見られない最低温度である 600 °C とした。試料の同一箇所ではカメラ長を変えた 3 枚の ADF 像を取得した。カメラ長と ADF 検出器の検出角度範囲の関係を表 5-1 に示す。カメラ長 145 mm でのインナー角は 4-2-3 項で計測した値である。カメラ長 115 mm および 73 mm に関しては、実際のカメラ長を計測してカメラ長 145 mm でのインナー角から換算した。アウター角は固定絞りで決まるためカメラ長に依存せず一定である。シミュレーションは 2H-MoS<sub>2</sub> と 1T-MoS<sub>2</sub> でそれぞれ行った。600 °C での MoS<sub>2</sub> の温度因子は報告されていないため、900 K (= 627 °C) での体心立方構造 Mo の温度因子  $B = 0.66 \text{ \AA}^2$  を使用した[37]。

表 5-1. カメラ長と ADF 検出器の検出角度範囲の関係

| カメラ長   | ADF インナー角 | ADF アウター角 |
|--------|-----------|-----------|
| 145 mm | 48.4 mrad | 200 mrad  |
| 115 mm | 62.3 mrad | 200 mrad  |
| 73 mm  | 96.9 mrad | 200 mrad  |

#### 5-4-2. 取得した ADF 像

600 °C に加熱した状態で取得した MoS<sub>2</sub> の ADF 像と、 $Q_{ADF}$  のラインプロファイルを 図 5-12 に示す。単層領域における  $Q_{ADF}$  平均値は、カメラ長 145 mm, 115 mm, 73 mm のとき、それぞれ 0.624%, 0.423%, 0.183% であった。これらの値をシミュレーション結果と比較した。

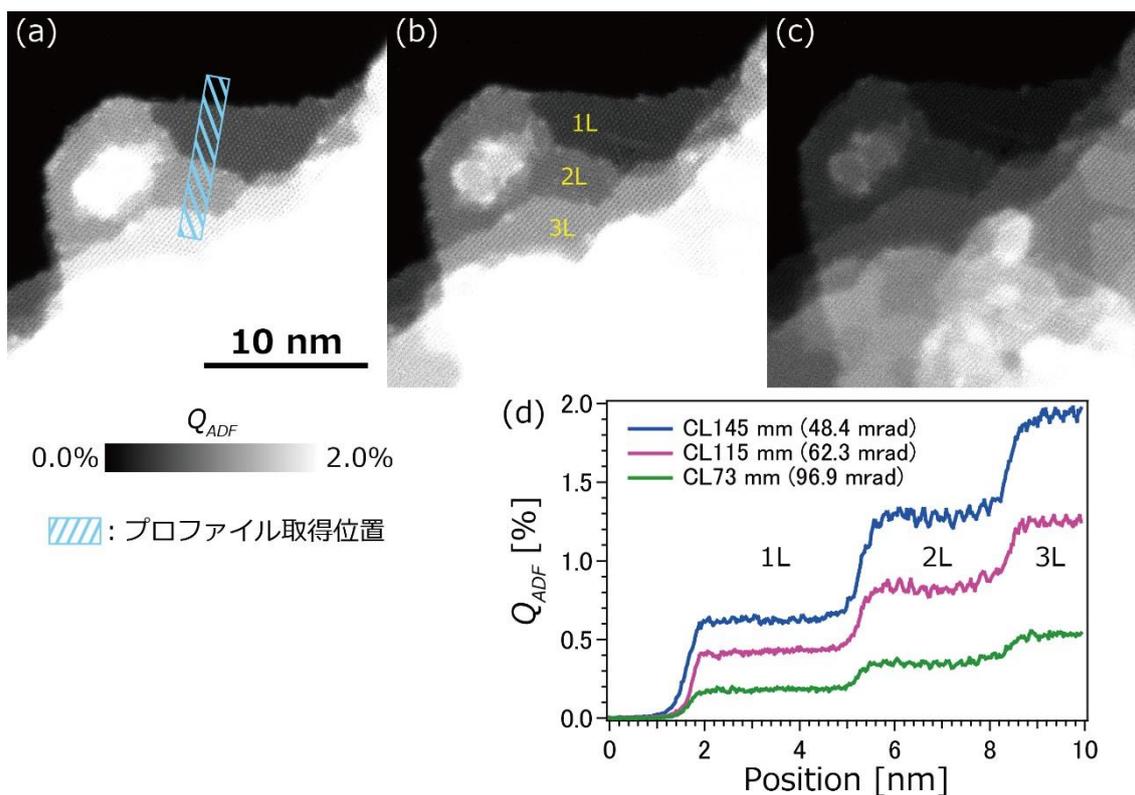


図 5-12. 600 °C で取得した MoS<sub>2</sub> の ADF 像と  $Q_{ADF}$  のラインプロファイル  
 インナー角: (a) 48.4 mrad (b) 62.3 mrad (c) 96.9 mrad

### 5-4-3. シミュレーション結果との比較

実験とシミュレーションで計測した  $Q_{ADF}$  平均値の比較を図 5-13 に示す。インナー角 48.4 mrad のとき、2H 型と 1T 型のシミュレーション値はそれぞれ 0.639%、0.566% であり、2H 型のシミュレーション値が実験値 0.624% とほぼ一致した。また、どのインナー角でも 2H 型は 1T 型より値が大きく、実験値に近い値を示している。したがって、今回計測した領域は 2H 型の可能性が高いと考えられる。これまでに原子分解能 ADF 像を用いた MoS<sub>2</sub> の 2H 型と 1T 型の観察が報告されているが[34,38]、低倍率 ADF 像では、より簡便に多形を解析可能である。

インナー角を大きくして 62.3 mrad と 96.9 mrad にした場合には、実験とシミュレーション結果でわずかな乖離が見られる。実験値と 2H 型でのシミュレーション値との  $Q_{ADF}$  平均値のずれは、インナー角 62.3 mrad のとき 0.04%、96.9 mrad のとき 0.03% である。実験条件であるプローブ電流 25 pA とプローブ照射時間 0.0583 ms/pixel から検出電子数に換算すると、検出電子 2-3 個のずれに相当する。高角散乱電子のみを検出する条件において、実験値とシミュレーション値がずれる原因は 2 つ考えられる。1 つ

目の原因は、温度因子である。今回のシミュレーションでは、600 °Cでの MoS<sub>2</sub>の代わりに 900 K(= 627 °C)での体心立方構造 Mo の温度因子を使用している。2-3-4 項で示したように温度因子は弾性散乱と熱散漫散乱の割合を変化させ、弾性散乱と熱散漫散乱は散乱角依存性が異なるため、正確な温度因子を使用しないことでずれが生じた可能性が考えられる。ADF 像による定量解析を行う際には、正確な温度因子がわかっていることが望ましい。考えられる 2 つ目の原因は、原子散乱因子である。原子散乱因子は理論的に計算された値を使用しているが、高角領域まで正しく表現できていない可能性が考えられる。この結果は、高角散乱電子の強度が大きい重元素では、実験とシミュレーション結果が一致しない可能性を示唆しており、定量精度に関するさらなる調査が必要である。

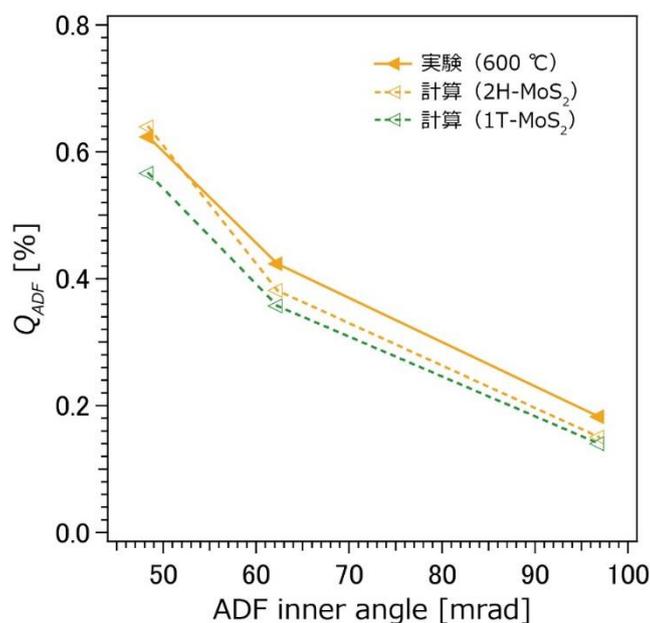


図 5-13. 実験とシミュレーションにおける MoS<sub>2</sub> の  $Q_{ADF}$  平均値の比較

## 5-5. まとめ

本章では、前章までに確立した ADF 像の定量解析法を二次元材料へと適用することを目的とし、多層グラフェンと色素吸着させたチタニアナノシート、二硫化モリブデン MoS<sub>2</sub> の 3 試料の構造解析を行った。

多層グラフェンの解析では、FFT パターンから各層が回転して積層していることを

明らかにした。そして、1-4層の領域で計測した定量コントラスト平均値とシミュレーション結果を定量比較した結果、回転積層構造を再現した構造では良く一致し、規則積層構造では一致しないことをはじめて明らかにした。この結果から定量 ADF 像が層数の計測だけでなく積層構造の解析にも有用であることが明らかとなった。低倍率 ADF 像を用いて簡便に層数と積層構造の解析が可能のため、多層グラフェンの新たな評価手法になり得ると考えている。

チタニアナノシートの解析では、まず Ti 欠陥を含むチタニアナノシートの原子分解能 ADF 像の取得をはじめて成功した。そして、色素吸着させた試料では吸着色素分子がチタニアナノシート表面で非一様に分布していることを明らかにした。これまでに単原子スケールでの観察は報告されておらず、吸着色素の分散状態に関する知見を得ることができた。定量 ADF 像による吸着色素の分散状態評価が可能になったことで、DSC 製造過程の最適化と変換効率向上に貢献できるものと考えている。

MoS<sub>2</sub>の解析では、2H型と1T型という多形により定量コントラスト平均値が異なることを示し、低倍率 ADF 像から多形を識別できる可能性をはじめて示した。一方で、高角散乱電子のみを検出する条件では、実験結果とシミュレーション結果が一致しない可能性が示唆された。この不一致の原因は明らかになっていないが、シミュレーションで使用した温度因子や原子散乱因子が正しくない可能性がある。高角散乱電子の強度が大きい重元素では、シミュレーションの定量精度に関してさらなる調査が必要である。

以上のように、定量的に ADF 像を計測し解析することにより、従来の ADF 像では得ることが困難な結晶構造に関する知見が得られることがわかった。ここでは二次元材料への応用を述べたが、ナノチューブやフラーレンあるいはその複合した材料など、より複雑な材料への適用も可能である。ADF 像を定量観察する試みはまだほとんどの研究グループでなされていないが、今後、定量計測システムや高度なシミュレーションソフトウェアが整備されていけば、普及していくものと考えられる。

## 参考文献

- [1] J. C. Charlier, J. P. Michenaud and X. Gonze, First-principles study of the electronic properties of simple hexagonal graphite, *Physical Review B*, **46** (1992) 4531-4539.
- [2] J. D. Bernal, The Structure of Graphite, *Proceedings of the Royal Society A*, **106** (1924) 749-773.

- [3] H. Lipson and A. R. Stokes, The Structure of Graphite, *Proceedings of the Royal Society A*, **181** (1942) 101-105.
- [4] C. C. Lu, Y. C. Lin, Z. Liu, C. H. Yeh, K. Suenaga and P. W. Chiu, Twisting bilayer graphene superlattices, *ACS Nano*, **7** (2013) 2587-2594.
- [5] H. Goto, E. Uesugi, R. Eguchi and Y. Kubozono, Parity effects in few-layer graphene, *Nano Letters*, **13** (2013) 5153-5158.
- [6] M. Aoki and H. Amawashi, Dependence of band structures on stacking and field in layered graphene, *Solid State Communications*, **142** (2007) 123-127.
- [7] J. M. Lopes Dos Santos, N. M. Peres and A. H. Castro Neto, Graphene bilayer with a twist: electronic structure, *Physical Review Letters*, **99** (2007) 256802.
- [8] S. H. Jhang, M. F. Craciun, S. Schmidmeier, S. Tokumitsu, S. Russo, M. Yamamoto, Y. Skourski, J. Wosnitza, S. Tarucha, J. Eroms and C. Strunk, Stacking-order dependent transport properties of trilayer graphene, *Physical Review B*, **84** (2011) 161408(R).
- [9] Y. Zhang, T. T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen and F. Wang, Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene, *Nature*, **459** (2009) 820-823.
- [10] J. H. Warner, M. H. Rummeli, T. Gemming, B. Buchner and G. A. Briggs, Direct imaging of rotational stacking faults in few layer graphene, *Nano Letters*, **9** (2009) 102-106.
- [11] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. Peres and A. K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*, **320** (2008) 1308.
- [12] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Physical Review Letters*, **97** (2006) 187401.
- [13] M. Xu, D. Fujita, J. Gao and N. Hanagata, Auger electron spectroscopy: a rational method for determining thickness of graphene films, *ACS Nano*, **4** (2010) 2937-2945.
- [14] H. Hiura, H. Miyazaki and K. Tsukagoshi, Determination of the Number of Graphene Layers: Discrete Distribution of the Secondary Electron Intensity Stemming from Individual Graphene Layers, *Applied Physics Express*, **3** (2010) 095101.
- [15] H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi and H. Yamaguchi, Microscopic thickness determination of thin graphite films formed on SiC from quantized oscillation in reflectivity of low-energy electrons, *Physical Review B*, **77** (2008) 075413.
- [16] C. H. Lui, Z. Li, Z. Chen, P. V. Klimov, L. E. Brus and T. F. Heinz, Imaging stacking order in few-layer graphene, *Nano Letters*, **11** (2011) 164-169.
- [17] T. Hayashi, H. Muramatsu, D. Shimamoto, K. Fujisawa, T. Tojo, Y. Muramoto, T. Yokomae, T. Asaoka, Y. A. Kim, M. Terrones and M. Endo, Determination of the stacking

- order of curved few-layered graphene systems, *Nanoscale*, **4** (2012) 6419-6424.
- [18] J. Ping and M. S. Fuhrer, Layer number and stacking sequence imaging of few-layer graphene by transmission electron microscopy, *Nano Letters*, **12** (2012) 4635-4641.
- [19] L. Brown, R. Hovden, P. Huang, M. Wojcik, D. A. Muller and J. Park, Twinning and twisting of tri- and bilayer graphene, *Nano Letters*, **12** (2012) 1609-1615.
- [20] Z. Liu, K. Suenaga, P. Harris and S. Iijima, Open and Closed Edges of Graphene Layers, *Physical Review Letters*, **102** (2009) 015501.
- [21] S. Koshiya, S. Yamashita and K. Kimoto, Microscopic observation of dye molecules for solar cells on a titania surface, *Scientific Reports*, **6** (2016) 24616.
- [22] B. O'Regan and M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature*, **353** (1991) 737-740.
- [23] A. Sasahara, K. Fujio, N. Koide, L. Han and H. Onishi, STM imaging of a model surface of Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> dye-sensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrodes, *Surface Science*, **604** (2010) 106-110.
- [24] C. S. Kley, C. Dette, G. Rinke, C. E. Patrick, J. Cechal, S. J. Jung, M. Baur, M. Durr, S. Rauschenbach, F. Giustino, S. Stepanow and K. Kern, Atomic-scale observation of multiconformational binding and energy level alignment of ruthenium-based photosensitizers on TiO<sub>2</sub> anatase, *Nano Letters*, **14** (2014) 563-569.
- [25] T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa, Macromolecule-like Aspects for a Colloidal Suspension of an Exfoliated Titanate. Pairwise Association of Nanosheets and Dynamic Reassembling Process Initiated from It, *Journal of the American Chemical Society*, **118** (1996) 8329-8335.
- [26] M. Ohwada, K. Kimoto, T. Mizoguchi, Y. Ebina and T. Sasaki, Atomic structure of titania nanosheet with vacancies, *Scientific Reports*, **3** (2013) 2801.
- [27] E. Okunishi, I. Ishikawa, H. Sawada, F. Hosokawa, M. Hori and Y. Kondo, Visualization of Light Elements at Ultrahigh Resolution by STEM Annular Bright Field Microscopy, *Microscopy and Microanalysis*, **15** (2009) 164-165.
- [28] K. Murakoshi, G. Kano, Y. Wada, S. Yanagida, H. Miyazaki, M. Matsumoto and S. Murasawa, Importance of binding states between photosensitizing molecules and the TiO<sub>2</sub> surface for efficiency in a dye-sensitized solar cell, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **396** (1995) 27-34.
- [29] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors, *Nature Nanotechnology*, **6** (2011) 147-150.
- [30] I. Song, C. Park and H. C. Choi, Synthesis and properties of molybdenum disulphide: from bulk to atomic layers, *RSC Advances*, **5** (2014) 7495-7514.
- [31] K. Momma and F. Izumi, VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal,

- volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography*, **44** (2011) 1272-1276.
- [32] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan and T. F. Heinz, Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor, *Physical Review Letters*, **105** (2010) 136805.
- [33] D. Yang, S. J. Sandoval, W. M. R. Divigalpitiya, J. C. Irwin and R. F. Frindt, Structure of single-molecular-layer MoS<sub>2</sub>, *Physical Review B*, **43** (1991) 12053-12056.
- [34] Y. C. Lin, D. O. Dumcenco, Y. S. Huang and K. Suenaga, Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS<sub>2</sub>, *Nature Nanotechnology*, **9** (2014) 391-396.
- [35] Protochips. Aduro (Fusion) TEM Heating and Electrical System, <http://www.protochips.com/products/fusion/>.
- [36] GRAPHENE SUPERMARKET. Molybdenum Disulfide (MoS<sub>2</sub>) Pristine Flakes in Solution, <https://graphene-supermarket.com/MoS2-Pristine-Flakes-in-Solution.html>.
- [37] L. M. Peng, G. Ren, S. L. Dudarev and M. J. Whelan, Debye–Waller Factors and Absorptive Scattering Factors of Elemental Crystals, *Acta Crystallographica Section A*, **52** (1996) 456-470.
- [38] G. Eda, T. Fujita, H. Yamaguchi, D. Voiry, M. Chen and M. Chhowalla, Coherent atomic and electronic heterostructures of single-layer MoS<sub>2</sub>, *ACS Nano*, **6** (2012) 7311-7317.

## 第 6 章 総括

本論文では、環状暗視野(ADF: Annular Dark-Field)像による結晶構造解析の実現を目的とし、ADF 像の定量計測システムの開発とシミュレーションの定量精度評価を行い、ADF 像による結晶構造解析を二次元材料へ応用した。各章ごとの要旨を以下にまとめる。

### 第 1 章 序論

走査透過電子顕微鏡法の装置構成と各観察手法について概説した。本研究が着目する ADF 法の特徴と ADF 像による定量解析の現状について説明した。そして、先行研究における課題を明らかにすることで、本研究の目的とそれを実現するための具体的な目標を示した。

### 第 2 章 走査透過電子顕微鏡法の結像理論

走査透過電子顕微鏡法の結像理論を、プローブ形成機構と試料中における電子の動力学的回折という 2 つの要素に分けて説明した。ADF 像のコントラストが非可干渉性結像近似で説明できることを示し、ADF 像から元素識別と原子数計測が可能である理論的根拠を示した。また、チャンネルング効果や熱散漫散乱、ショットノイズなどの ADF 像コントラストに影響を与える因子について説明した。

### 第 3 章 環状暗視野像の定量計測システムの開発

信号検出系の応答特性を詳細に評価することで、ADF 像の定量計測システムを開発した。応答特性評価の結果、高感度条件ほど信号検出系が顕著な非線形応答を示すことをはじめて明らかにした。応答特性の逆関数である換算関数をカーブフィッティングにより導出したことで、ADF 像強度から ADF 検出器に到達する電流を誤差 5%以下で正確に計測することが可能となった。そして、任意スケールの ADF 像を絶対スケールの定量 ADF 像に変換するためのソフトウェアを作成し、定量計測システムを構築した。実際の試料を用いて開発した定量計測システムを検証した結果、顕著な非線形応答を示す条件下でも定量計測が可能であることを確認した。この定量計測システムにより、従来研究では困難だった軽元素材料や二次元材料を含むあらゆる試料の定量計測がはじめて可能となった。また、ADF 検出電流を正確に計測できるため、ADF 像に含まれる

ショットノイズの定量評価も可能となった。

一方で、ADF 検出器には感度不均一性が存在することを確認した。本研究ではこの感度不均一性を考慮していないが、より精密な結晶構造解析を行う場合には考慮する必要がある。

#### 第4章 グラフェンを用いたシミュレーションの定量精度評価

グラフェンを用いて実験結果とシミュレーション結果との定量比較を行うことで、シミュレーションの定量精度を評価した。炭素 1 原子の厚みを持ち、試料作製に伴う非晶質層が存在しないグラフェンを用いることで試料構造が未知パラメーターとなることを回避し、実験条件である ADF 検出器の検出器角度範囲や残収差、デフォーカス幅、実効光源分布を個別に計測することで、試料と観察条件を厳密に揃えた上での定量比較をはじめて実現した。また、多重計測とドリフト補正を駆使することで、歪みがなく信号ノイズ比の良い高品質な単層グラフェン原子分解能 ADF 像を取得し、原子分解能像のプロファイル形状をはじめて定量的に比較した。その結果、低倍率 ADF 像の比較では、単層グラフェンの定量コントラスト平均値が実験とシミュレーションで良く一致することをはじめて確認した。原子分解能 ADF 像の比較では、最も良く仮定される Gaussian ではなく、Gaussian と Lorentzian との線形結合で表わされる関数を実効光源分布として仮定した場合に、実験結果を最も良く再現できることがわかった。G+L 関数による実効光源分布は、異なる電流条件でも有効で、G+L 関数の Gaussian と Lorentzian の割合である  $f_L$  値を最適化した結果、0.6-0.7 で最も良く実験を再現できた。実験像に含まれるショットノイズを定量的に評価した結果、実験結果とシミュレーション結果の誤差の 80%はショットノイズで説明できることが明らかとなった。これらの結果から、シミュレーションが実験結果を再現し得る高い定量精度を持っていることをはじめて確認し、ADF 像による結晶構造解析が可能となった。

一方で、原子分解能像のプロファイルでは、本来同じ強度を示すはずの炭素ダンベル構造で強度の非対称性が確認された。これは収差が完全に補正できていないことを示唆しており、その場で高精度に収差を計測・補正できる手法の開発が求められる。また、プローブ電流を小さくしたときのプローブ半値幅の実測値が理論からの予想値よりも大きく、プローブ広がりを引き起こす外乱の存在が示唆された。

#### 第5章 環状暗視野像による結晶構造解析の二次元材料への応用

ADF 像による結晶構造解析を多層グラフェン、チタニアナノシート、二硫化モリブデン  $\text{MoS}_2$  という 3 つの二次元材料に応用し、構造解析を行った。多層グラフェンの積層構造解析では、定量コントラスト平均値が積層構造に依存することが明らかとなった。そして、実験結果を再現した回転積層構造でのシミュレーション結果が実験結果と良く一致することをはじめて確認した。この結果から、定量 ADF 像がグラフェンの層数計測だけでなく積層構造の解析にも有用であることが明らかとなった。チタニアナノシート  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$  の解析では、Ti 欠陥を明瞭に観察できる原子分解能 ADF 像の取得をはじめて成功した。このチタニアナノシートを基板として使用し、色素増感太陽電池に使用される吸着色素分子の分布を評価した。定量 ADF 像により色素分子の吸着数を評価することができ、チタニアナノシート表面に吸着した色素分子は非一様に分布していることが明らかとなった。 $\text{MoS}_2$  の解析では、2H 型と 1T 型という 2 つの多形のわずかな結晶構造の違いにより定量コントラスト平均値が異なることを明らかにした。実験結果と 2H 型でのシミュレーション結果がほぼ一致し、定量 ADF 像を用いて簡便に多形を解析できることを示した。

一方で、高角散乱電子のみを検出する条件では、 $\text{MoS}_2$  の実験結果とシミュレーション結果でわずかな乖離が確認できた。この原因は明らかになっていないが、シミュレーションが高角領域での散乱強度を定量的に再現できていない可能性が考えられる。今後、定量精度に関するさらなる調査が必要である。

以上の結果を踏まえて、本研究の波及効果と今後の課題について述べる。

本研究により ADF 像による結晶構造解析が実現され、従来研究よりも結晶構造に関する多くの情報が得られることが明らかとなった。ADF 像は局所領域でも取得できるため、X 線回折法では困難な非周期構造を持つ材料や局所領域での結晶構造解析手法として、今後の材料研究に不可欠な手法になると考えている。本研究では比較的低倍率の ADF 像を用いて解析を行ったが、高分解能像を取得すれば試料中の未知原子の元素識別や原子空孔の解析、試料表面に吸着した分子の結合状態の議論が可能と考えている。そして、本研究が対象とした二次元材料以外のナノ材料にも応用が可能である。高さ方向の原子位置が異なれば、焦点距離やチャンネルング効果の違いとして原子分解能像のプロファイル形状に反映されるため、厚みのある試料の三次元構造解析への展開も可能と考えている。ADF 法はエネルギー分散型 X 線分光法や電子エネルギー損失分光法と組み合わせることもできるため、これらを併用した複合的な解析も可能である。また、

試料に電子線を照射した際の、ダメージ進行過程を ADF 像から定量的に解析できる可能性もあり、材料研究だけでなく電子顕微鏡法の研究にも有用と考えている。しかし、本研究において重元素を含む材料ではシミュレーションが実験結果を再現できない可能性が示唆されたため、当面は軽元素から構成されるカーボンナノチューブやフラーレン、窒化ホウ素、それらの複合材料の構造解析に応用できると考えている。現時点では ADF 像による結晶構造解析は一般的ではないが、定量計測が可能なシステムを搭載した電子顕微鏡の開発やシミュレーションの高度化が進めば、今後普及していくものと考えられる。

本研究では ADF 像による結晶構造解析を行う上での課題も明らかになった。以下に今後解決すべき課題を列挙する。

#### ADF 検出器の不完全性の排除

本研究で使用した ADF 検出器には感度不均一性が存在する。また、現在市販されている ADF 検出器はどのメーカー製であっても、感度不均一性やホールの歪みといった不完全性が存在する。不完全性を排除した ADF 検出器もしくは不完全性を考慮できるシミュレーションが実現できれば、より精密な結晶構造解析を行うことが可能になる。

#### 残収差の計測・補正手法の開発

単層グラフェン原子分解能 ADF 像では、残収差によるものと考えられる強度の非対称性が確認された。原子分解能像は収差の影響を強く受け、その収差は経時変化する。意図しない残収差が存在する場合、間違った解析結果につながる恐れがある。現時点ではオペレーターが手動で補正するため、完全に補正することは難しい。そのため、その場で高精度に収差を計測し補正できる手法の開発が必要である。またその場で収差を計測できる手法が開発されれば、ADF 像による結晶構造解析がより広く普及すると思われる。

#### 装置の安定性向上

実効光源分布の計測において、外乱によるものと考えられるプローブ広がり確認された。球面収差補正装置により外乱の影響が顕在化するため、さらなる装置安定性の向上が求められる。

## 重元素材料や厚い試料を用いたシミュレーションの定量精度評価

高角散乱電子を検出する条件で実験結果とシミュレーション結果の系統的なわずかなずれが確認された。また本研究では、試料内での多重散乱が起こる厚い試料(例えば 10 nm 以上)での解析を行っていない。今後は、重元素材料や厚い試料を用いたときにシミュレーションが実験結果を定量的に再現できるのか調査する必要がある。その際には、正確な温度因子と精密な膜厚計測手法が必要である。また、厚い試料では構成元素とその原子数の組み合わせが増えるため、ADF 像のみから構造を一意に決定することは難しくなると考えられる。厚い試料の結晶構造を解析する場合には、他の元素分析手法や膜厚計測手法との組み合わせによる複合解析が有効である。

## 電子線照射ダメージの低減

グラフェンは電子線照射に比較的強いとされるが、100 pA 程度のプローブ電流を照射し続けた場合にはノックオンダメージによる原子のはじき出しが確認された。また MoS<sub>2</sub> の場合にもノックオンダメージが確認された。電子線照射ダメージには、ノックオンによるはじき出しの他、イオン化や温度上昇などがある。試料本来の構造を解析するためには、電子線照射ダメージの低減が不可欠である。ノックオンダメージであれば更なる低加速電圧化(例えば 30 kV)、熱ダメージであれば試料冷却による低減が有効と考えられている。電子線照射ダメージは試料構造に大きく依存するため、試料に応じた観察条件の最適化が必要である。

以上の課題を解決することにより、ADF 像を用いた結晶構造解析はより精密化され、重元素を含む多種の材料や試料損傷に弱い材料、厚みのある材料への展開も可能となる。材料研究への展開では、計算科学的手法との組み合わせにより局所領域の構造と機能の相関を明らかにすることで、優れた機能を持つ材料の設計指針の確立が期待できる。また、ADF 像を用いて原子分子レベルでの動的な構造変化を定量的に解析することで、触媒反応などの機構解明への貢献が期待される。定量的な ADF 像観察と解析手法は、局所領域での結晶構造解析手法の一つとして、今後さらに普及・発展していくと考えている。

## 付録 定量化 DigitalMicrograph Script

```
/*----- DigitalMicrograph Script for ADF Quantification -----*/
/*
  Conversion Function:  $F\_ADF(S\_ADF) = (a*S\_ADF*1E-7) + (b*S\_ADF)/(50000-S\_ADF) + (1.8*(S\_ADF**3)*1E-15)$ 
  Fitting Parameters :  $a,b(f\_con) = c\_1 + c\_2*Exp((f\_con-50)/(-c\_3)) + c\_4*Exp((f\_con-50)/(-c\_5))$ 
  Offset Intensity :  $Offset(f\_con) = c\_6 + c\_7*Exp((f\_con-50)/c\_8)$ 
*/

Image Img1 := GetFrontImage() //S_ADF [count]
Number OriginX, OriginY, ScaleX, ScaleY
String UnitX, UnitY
    Img1.ImageGetDimensionCalibration(0, OriginX, ScaleX, UnitX, 0)
    Img1.ImageGetDimensionCalibration(1, OriginY, ScaleY, UnitY, 0)
Image Img2 = Img1.ImageClone() //Q_ADF [%]
    Img2.ImageSetDimensionCalibration(0, OriginX, ScaleX, UnitX, 0)
    Img2.ImageSetDimensionCalibration(1, OriginY, ScaleY, UnitY, 0)

//Input Contrast Setting and Probe Current
Number f_con, I_0
If(!GetNumber("Contrast Setting f_con [%]", 80, f_con)) Exit(0)
    If(f_con < 50 || 100 < f_con) Exit(0)
If(!GetNumber("Probe Current I_0 [pA]", 50, I_0)) Exit(0)
    If(I_0 <= 0) Exit(0)

//Calculate Fitting Parameters
Number fa = (12.42) + (-545.38)*Exp((f_con-50)/(-4.2816)) + (12883)*Exp((f_con-50)/(-8.7313))
Number fb = (0.0016643) + (0.32659)*Exp((f_con-50)/(-7.6433)) + (0.08887)*Exp((f_con-50)/(-27.306))

//Subtract Offset Intensity
Number Offset = (-0.42368) + (0.43386)*Exp((f_con-50)/(9.0419))
Img2 -= Offset

//Convert S_ADF [count] to I_ADF [pA]
Image tempo = Log(Img2)
tempo *= 3
tempo = Exp(Tempo)
Img2 = (fa*Img2*1E-7) + (fb*Img2)/(50000-Img2) + (1.8*tempo*1E-15)

//Convert I_ADF [pA] to Q_ADF [%]
Img2.ImageSetIntensityScale(100/I_0)
Img2.ImageSetIntensityUnitString("%")

//Display
Img2.ShowImage()
```

## 謝辞

本研究は、九州大学—NIMS 連係大学院において、木本浩司教授のご指導の下で行われたものです。本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、丁寧かつ熱心なご指導とご助言を賜りました物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 電子顕微鏡グループ グループリーダーおよび九州大学—NIMS 連係大学院教授の木本浩司先生には、心より厚くお礼申し上げます。

また、本論文の作成にあたりご討論の時間をいただき有益なご指示を賜りました九州大学大学院 工学研究院 材料工学部門の金子賢治教授、九州大学大学院 工学研究院 応用化学部門の石原達己教授に深く感謝いたします。

HREM Research Inc.の石塚和夫先生には、電子顕微鏡法の結像理論やシミュレーションに関して、多くの時間を割いてご討論、ご指導していただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

産業技術総合研究所の末永和知博士には、第4章で原子分解能像観察に使用した高品質な単層グラフェン試料を提供していただきました。深く感謝いたします。

物質・材料研究機構にて研究を進めるにあたり、先端材料解析研究拠点（旧先端的共通技術部門 表界面構造・物性ユニット）電子顕微鏡グループの越谷翔悟博士には、走査透過電子顕微鏡の操作方法や研究内容についてご助言をいただきました。また電子顕微鏡グループの皆様には、日々の生活において多くのご支援をいただきました。皆様のおかげで、実りある研究生生活を送ることができました。心より感謝申し上げます。

九州大学—NIMS 連係大学院では、NIMS ジュニア研究員として充実した支援を受けることができ、研究活動に専念することができました。また、学生セミナーを通して多くの先生方から研究内容に関してご指導とご助言をいただきました。深く感謝いたします。

最後に、博士後期課程への進学に理解を示し、支援してくださった家族に感謝し、謝辞とさせていただきます。

## 研究業績

### I. 誌上発表

1. "Quantitative annular dark-field imaging of single-layer graphene"  
S. Yamashita, S. Koshiya, K. Ishizuka and K. Kimoto  
*Microscopy* **64(2)** (2015) pp.143-150. DOI: 10.1093/jmicro/dfu115
2. "Quantitative annular dark-field imaging of single-layer graphene-II: atomic-resolution image contrast"  
S. Yamashita, S. Koshiya, T. Nagai, J. Kikkawa, K. Ishizuka and K. Kimoto  
*Microscopy* **64(6)** (2015) pp.409-418. DOI: 10.1093/jmicro/dfv053
3. "Microscopic observation of dye molecules for solar cells on a titania surface"  
S. Koshiya, S. Yamashita and K. Kimoto  
*Scientific Reports* **6** (2016) 24616. DOI: 10.1038/srep24616

### II. 口頭発表・ポスター発表

1. “STEM-ADF 像の定量解析に向けた検出器の応答特性評価”  
山下俊介, 越谷翔悟, 木本浩司  
共用・計測 合同シンポジウム 2014, つくば (2014. 3)
2. “環状暗視野検出器の応答特性評価と STEM-ADF 像の定量解析”  
山下俊介, 越谷翔悟, 木本浩司  
日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会, 千葉 (2014. 5)
3. “STEM-HAADF 像の定量的計測手法の開発とグラフェン試料への適用”  
山下俊介, 木本浩司, 石塚和夫  
第 30 回分析電子顕微鏡討論会, 千葉 (2014. 9)
4. “信号検出系の応答特性評価による STEM-ADF 像の定量計測手法の開発”  
山下俊介, 越谷翔悟, 石塚和夫, 木本浩司  
2014 年度 超高分解能顕微鏡法分科会 合宿研究会, 三浦 (2015. 2)

5. “信号検出系の応答特性評価による STEM-ADF 像の定量計測手法の開発”  
山下俊介, 越谷翔悟, 石塚和夫, 木本浩司  
共用・計測 合同シンポジウム 2015, つくば (2015. 3)
6. “単層グラフェン STEM-ADF 像の定量解析”  
山下俊介, 越谷翔悟, 石塚和夫, 木本浩司  
日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会, 京都 (2015. 5)
7. “Quantitative Atomic-Resolution Annular Dark-Field Imaging of Single-Layer Graphene”  
S. Yamashita, S. Koshiya, K. Ishizuka, K. Kimoto  
NIMS Conference 2015, Tsukuba (2015. 7)
8. “Quantitative Annular Dark-Field Imaging of Single-Layer Graphene”  
S. Yamashita, S. Koshiya, K. Ishizuka, K. Kimoto  
Microscopy & Microanalysis 2015, Oregon (2015. 8)
9. “単層グラフェン原子分解能 STEM-ADF 像の定量解析”  
山下俊介, 越谷翔悟, 石塚和夫, 木本浩司  
第 31 回分析電子顕微鏡討論会, 千葉 (2015. 9)
10. “原子分解能 STEM-ADF 像の定量解析による実効光源分布の推定”  
山下俊介, 越谷翔悟, 石塚和夫, 木本浩司  
共用・計測 合同シンポジウム 2016, つくば (2016. 3)
11. “二次元材料の定量的環状暗視野法”  
山下俊介, 越谷翔悟, 石塚和夫, 木本浩司  
日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会, 仙台 (2016. 6)