

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

氏名：山下 俊介

論文名：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

区分：甲

論文内容の要旨

原子レベルの厚みを持つ二次元材料は、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るため、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。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、局所領域の構造を原子レベルで解析可能な手法が不可欠である。電子顕微鏡法は原子レベルでの局所構造解析が可能であり、走査透過電子顕微鏡法(STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy)における環状暗視野(ADF: Annular Dark-Field)法とシミュレーションを併用した定量 ADF 像解析法は、局所領域における元素識別や原子数計測も実現し得る手法として注目されている。この定量 ADF 像解析法は、ADF 検出器に到達した電流の定量計測とシミュレーションとの比較に基づく定量解析により構成され、材料の構造解析への応用が報告されている。しかし従来の研究では、信号検出系の非線形応答などが考慮されていないため軽元素材料やナノ材料の定量計測は困難であり、シミュレーション自体の定量精度を評価した報告もない。この定量計測と定量解析における2つの課題により、ADF 像による結晶構造解析は実現されていなかった。本研究では、あらゆる材料に適用可能な定量計測システムを構築し、シミュレーションの定量精度を評価することによって、定量計測と定量解析における課題を解決し、ADF 像による結晶構造解析を実現することを目的とした。

本論文は6つの章から構成される。第1章では、STEMの装置構成と像観察手法について概説し、本研究が着目する ADF 法の特徴と定量 ADF 像解析法の現状について説明する。

第2章では、STEM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する。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す。

第3章では、信号検出系の応答特性評価により ADF 像の定量計測システムを開発した結果について述べる。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明らかにした。さらに、応答特性の逆関数をカーブフィッティングにより導出したことで、ADF 像の強度から検出器に到達した電流を正確に計測できるシステムをはじめて構築した。実際の試料を用いて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。これにより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。

第4章では、実験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結果について述べる。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単層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 検出器の検出角度範囲や残存収差などを個別に計測することで、試料と実験条件を揃えた上での定量比較を実現した。低倍率 ADF 像を用いた比較では、実験とシミュレーション結果の平均値が一致することをはじめて確認した。原子分解能 ADF 像を用いた比較では、適切な実効光源分布を仮定することで実験結果のプロファイル形状を定量的に再現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することができ、ADF 像による結晶構造解析を実現した。

第 5 章では、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、二硫化モリブデンという 3 つの二次元材料に応用した結果について述べる。多層グラフェンの積層構造を解析し、構造を再現したシミュレーションと比較を行った結果、実験とシミュレーション結果が一致することをはじめて確認できた。この結果から、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 像の取得にはじめて成功した。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色素分子を吸着させることで、ADF 像による吸着色素分子の分散状態評価が可能となった。二硫化モリブデンの解析では、2H 型と 1T 型という 2 つの多形でそれぞれシミュレーションを行い、実験結果と比較することで、ADF 像を用いて多形を識別できることを示した。

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。