

原子分解能電子顕微鏡による金属ナノ粒子の原子配列と局所格子ひずみに関する研究

麻生, 浩平

<https://hdl.handle.net/2324/4060155>

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 麻生 浩平

論 文 名 : 原子分解能電子顕微鏡による金属ナノ粒子の原子配列と局所格子ひずみに関する
研究

区 分 : 甲

論文内容の要旨

ナノ粒子はバルク状態と異なる物性を発現することから、様々な分野において盛んに研究がなされている。ナノ粒子の特性は粒子内部や表面の原子配列に依存するため、コア-シェル構造や双晶などによって金属ナノ粒子に局所格子ひずみを導入して光学特性や触媒特性を向上させる試みも進められている。一般に金属ナノ粒子表面では結合配位が内部より少ないために格子収縮が生ずる。そのため金属ナノ粒子の局所格子ひずみは表面の結晶方位や形状に依存する可能性が考えられるが、局所的な結晶格子状態とその変化を定量的に十分な精度で解析する手法がなく、金属ナノ粒子の局所格子ひずみに関する理解は不足している。近年、透過電子顕微鏡のレンズ球面収差を補正する技術が確立してその空間分解能が飛躍的に改善してきている。球面収差の補正によって試料上に電子線を収束させたときのプローブ径も 0.1 nm 以下に縮小することが可能となり、収束電子プローブを試料上で走査して透過散乱電子の強度をディスプレイ上に描画して得られる走査透過電子顕微鏡 (STEM) 像の空間分解能も飛躍的に向上した。特に 100 mrad 程度の角度に前方散乱した透過電子を環状検出器で捉える高角度散乱環状暗視野 (HAADF) 法では、0.1 nm 以下の高い分解能で原子位置を直接的に示す像が得られるため、様々な結晶材料の原子配置の解析に広く用いられている。しかし、HAADF-STEM 法では試料領域上をプローブ走査する時間内で生じた試料ドリフトや走査間隔の不均質性などの影響によって像が局所的にひずみやすく、局所的な原子配置の定量解析には大きな課題があった。

本研究では、原子分解能 HAADF-STEM 像のこれらの不安定性に伴うひずみを抑えた取得法の検討を進めて、プラズモニクス材料として様々な応用が期待されている金ナノロッドの局所原子配列の定量解析を進めるとともに、パルスレーザー光の照射に伴う金ナノロッドの形態と内部構造の変化を明らかにすることを主目的とした。各章での構成と内容は以下の通りである。

第 1 章は序論であり、研究背景である金属ナノ粒子の構造解析に関する研究動向をまとめて本研究の位置づけと目的を示した。

第 2 章では透過電子顕微鏡法を概説して、本研究で主に用いた HAADF-STEM 法の原理と特徴をまとめた。

第 3 章では、対称性の良い立方晶構造を有する SrTiO₃ 薄膜結晶を標準試料に用いて、本研究で使

用した球面収差補正器を有する JEM-ARM200CF 型 STEM で得られる HAADF-STEM 結晶構造像に含まれる画像ひずみの定量評価を進めた。SrTiO₃ 薄膜結晶の[001]方向から電子線を入射して、試料ドリフトの影響を抑えるために 1 μs/pixel 程度の高速の電子プローブ走査速度で取得した同一視野の画像を 10 フレーム以上重ねることで、像強度の定量解析が可能な S/N 比を有する HAADF-STEM 結晶構造像を得た。電子線入射方向に投影した原子列像プロファイルに 2 次元ガウス関数を適用してそのピーク位置から求めた原子間距離の統計分布では数 pm の標準偏差が得られ、同程度の精度で原子列位置が決定できることが示された。

第 4 章では、第 3 章での検討結果を基に、[001]方向に長軸を持つ単結晶の金ナノロッドの局所原子配列に関する定量解析を進めた。直径が 9 nm でロッドの長軸と短軸の長さの比（アスペクト比: AR）が異なる 3 種類の金ナノロッドについて、[110]方向から電子線を入射して原子分解能 HAADF-STEM 結晶構造像を得て原子配列の解析を行った。AR が異なる 3 種類の粒子ともに表面では 1 %程度の内向きの収縮ひずみが発生しているが、ナノロッドでは先端の部位で 0.7 %程度の長軸方向への膨張ひずみが局所的に発生していることが示された。分子動力学計算では、この長軸方向への局所膨張ひずみは AR>1 の回転楕円体形状では発生せず、半球形の先端部を有する円筒に近似できる形状に特徴的であることが示され、表面の局所的な曲率の変化に伴って発生した応力が原因であることが示唆された。

第 5 章では、波長が 1064 nm の近赤外パルスレーザー照射によって引きこされる金ナノロッドの形態と内部構造の変化について検討した。レーザー照射下でのその場観察で、単結晶状態を維持して次第に表面が(001)面や{111}面に配向してロッド状から樽形に変形していく過程が観察された。その変形量に着目したところ、原子の蒸発や表面拡散、粒子内部での再結晶を伴いながら形状変化していることが示された。強く照射した場合には、大きく球状に変形し内部は多重の双晶ドメインに分割されて多重双晶界面付近で原子が大きく変位しており、照射の過程で粒子がより広範囲で溶解して再結晶したことが示唆された。また、レーザー光照射を行った金ナノロッド試料の原子分解能解析から、長軸方向と[001]方向が一致する照射前の初期構造を大部分とし、それに対して双晶関係にあるドメインが挿入された部分双晶ロッド状粒子が観察された。これらの結果から、近赤外パルスレーザー光照射による金ナノロッドの変形過程には、原子蒸発、表面拡散、部分双晶挿入、および再結晶化の素過程が存在することが明らかとなった。

第 6 章に本論文の結論がまとめて述べられている。